

Overflatemodifisering av silikongummi for å oppnå bedre adhesjon mot polare forbindelser

Joakim Aardal, Mette Grorud, Finn Knut Hansen og Torbjørn Olsen, FFI
Kai Frode Grythe, Nammo, Raufoss

Forsvarets forskningsinstitutt (FFI)

2009-03-23

FFI-rapport 2009/00631

342701

P: ISBN 978-82-464-1553-6

E: ISBN 978-82-464-1554-3

Emneord

Overflater

Kontaktvinkler

Adhesjon

Rakettmotorer

Godkjent av

Ivar Sollien

Prosjektleder

Bjarne Haugstad

Forskningssjef

Jan Ivar Botnan

Avdelingssjef

Sammendrag

I dette arbeidet er ulike typer silikongummi overflatemodifisert på fem forskjellige måter; varmebehandling, plasmabehandling, syrebehandling, laserbehandling, og behandling med oksidasjonsmiddelet hydrogenperoksid. Resultatene er evaluert ved hjelp av kontaktvinkelmålinger, og i enkelte tilfeller også XPS (X-ray photoelectron spectroscopy). Det ble benyttet ulike typer silikongummier; noen ble mottatt av Nammo fra leverandører, to typer ble støpt fra flytende prepolymere levert av Alpina, og fire ulike typer silikongummi ble levert av Momentive Performance Materials. Varmebehandling skjedde opptil 300 °C. I syrebehandlingen ble det benyttet saltsyre, svovelsyre og salpetersyre. I laserbehandlingen ble det benyttet en Nd:YAG laser med bølgelengde 355 nm, og plasmabehandlingen ble utført i lavtrykks oksygenplasma. Varme- og syrebehandling gav, med ett unntak, kun mindre endringer i overflateenergien, selv om det fysiske utseendet endret seg forholdsvis mye. Svovelsyre er særlig nedbrytende for silikongummi, men det påvirker i mindre grad overflateenergien. Kun en prøve ble i liten grad nedbrutt av syre, og denne viste tydelig nedsatt kontaktvinkel for vann. Laserbehandlingen gav kun mindre endringer i kontaktvinkelen, selv om det ble observert større fysiske endringer i overflaten. Prøvene reagerte forholdsvis ulikt på de forskjellige behandlingsmetodene, men felles for alle var at den største endringen i overflateenergi ble oppnådd med plasmabehandling.

English summary

In this work different types of silicone rubber have been surface modified by five different methods; heat treatment, plasma treatment, acid treatment, laser treatment, and treatment with an oxidizing agent (hydrogen peroxide). The results have been evaluated by means of contact angle measurements, and in some cases with XPS (X-ray photoelectron spectroscopy). The materials were different samples of silicone rubber; some were received by NAMMO from producers; two samples were cast from liquid pre-polymers delivered by Alpina, and four types of silicone rubber were received from Momentive Performance Materials. Heat treatment was done in an oven up to 300 °C. In the acid treatment hydrochloric, sulfuric and nitric acid were used. In the laser treatment a Nd:YAG laser at 355 nm was used, and plasma treatment took place in a low pressure oxygen plasma. Heat and acid treatments resulted in, with one exception, only small changes in surface energy, even if they visually changed quite a lot. Sulfuric acid is especially destructive to silicone rubber, but still affects the surface energy only to a minor degree. One sample was not destructed by acids, and this sample also showed a significant decrease in the contact angle of water. Laser treatment resulted in only minor change in the contact angle, even if considerable physical changes in the surface were observed. Many of the samples reacted quite differently to the various treatment methods, but common for all was that the strongest increase in surface energy was obtained by plasma treatment.

Innhold

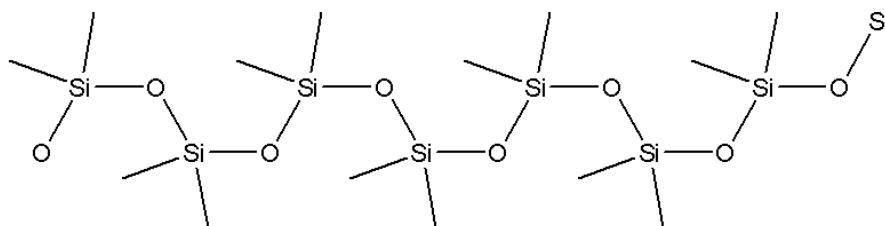
	Forord	6
1	Innledning	7
2	Eksperimentelt	9
2.1	Kjemikalier og utstyr	9
2.1.1	Silikongummi	9
2.1.2	Utstyr	11
2.2	Fremgangsmåte	11
2.2.1	Forberedelse av prøver	11
2.2.2	Behandlingsmetoder	12
2.2.3	Rengjøring	15
2.2.4	Måling av kontaktvinkler og overflateenergi	15
3	Resultater og diskusjon	16
3.1	Kontaktvinkelmålinger	16
3.1.1	Rene, ubehandlede silikongummier	16
3.1.2	Syre-, varme- og oksidasjonsmiddelbehandling	16
3.1.3	Plasmabehandling	25
3.1.4	Laserbehandling	30
3.2	XPS-analyse	33
3.3	Øvrige observasjoner	44
3.4	Overflateenergi	49
3.5	Rengjøring	49
4	Konklusjon	52
5	Litteraturreferanser	53
6	Bilag: Laserbehandling av EPDM og PET	54
6.1	Resultater	54

Forord

Vanligvis brukes EPDM-baserte isolasjonsmaterialer i rakettmotorer. Motorskall i fiberarmerte plastmaterialer kan enten etterisolerers, eller det kan vikles direkte på isolasjon lagt på viklemandrellen. Isolasjonsmaterialet må da følge komposittmaterialets herdeprosedyre. Ved bruk av kompositter med herdetemperaturer fra 180 °C og høyere, vil uønskede omdannelser kunne skje i isolasjonsmaterialet. Isolasjonsmaterialer basert på silikonpolymerer kan i denne sammenhengen være interessante fordi de tåler høyere temperaturer uten å bli omdannet.

1 Innledning

Silikonpolymerer består av polymerer som inneholder silisium og organiske grupper[1]. Grunnkjeden består av O-Si- repeterende enheter. Si-gruppen er 4-funksjonell og er substituert med organiske grupper. Den enkleste er CH₃ (dimetylsiloksan) som gir poly(dimetylsilan), som vist nedenfor i figur 1.



Figur 1: Figur av poly(dimetylsilan).

Metylgruppene kan erstattes av andre kjemiske grupper, noe som gir muligheter for mange varianter. F.eks. innføres ofte en liten mengde fenyl i sidekjedene for å gi større fleksibilitet til molekylet. En liten mengde vinylsilan som komonomer gir aktive dobbeltbindinger. Dette er mest vanlig for å lage prepolymere som kan kryssbindes ved herding. Kryssbinding kan da enten foretas med peroksidherdere (for eksempel benzoyl peroksid), ved en fri radikalmekanisme eller ved hjelp av organiske platinaforbindelser som katalyserer reaksjonen mellom dobbeltbindingene og frie $-\text{SiO}_2\text{-H}$ endegrupper. Det finnes også fluormodifiserte silikonpolymerer, både delvis fluorerte (inneholder trifluorpropyl-grupper) og fullfluorerte. Silikonpolymerer kan være både flytende (kalles silikonoljer) og faste (vanligvis silikongummi). Silikongummi kan igjen være bygd opp på mange måter, som resulterer i ulike fysiske egenskaper. Silikongummi er kryssbundne polymerer og er vanligvis svært fleksible og kjemisk inerte (men angripes av sterke syrer og baser).

Det har vist seg at silikongummi har gode isolerende egenskaper, og innholdet av silisium gjør den også mindre brennbar enn vanlig gummi fordi det oksiderte produktet SiO₂ (kvarts) danner et beskyttende lag på overflaten[2]. For å oppnå enda lavere brennbarhet, og også andre mekaniske egenskaper, blandes ofte ulike typer partikler (kvarts, carbon black, med mer) og/eller fiber inn i produktene. Disse har høy bruddforlengelse, og gir god erosjonsbeskyttelse mot avgasser fra rakettmotorer. En må regne med at silikongummi som skal benyttes i rakettmotorisolasjon må være av denne typen.

Det finnes et stort antall silikontyper som kan tilfredsstille ulike krav[3, 4]. Til bruk ved høye temperaturer er typer basert på fenylsilaner best egnet. Dette er kopolymeriserte forbindelser av fenolbaserte og silikonbaserte resiner som kombinerer de strukturelle fordelene til fenolplaster med høytemperaturoegenskapene til silikonplaster. Dow Corning har en serie med silikonbaserte materialer for aerospace. Et av de beste, Dow Corning 93-104, er tidligere testet i et oppdrag på blastbeskyttelse av utblåsningsrør for missiler i ny MTB til Sjøforsvaret. Materialet gav høy

erosjonsmotstand og god isolasjonsevne. Elastomeren er basert på fenyilsilaner og forsterket med kvartspulver og korte fibre som trolig er grafitfibre. Momentive Performance Materials leverer en del fluorerte silikongummier. Selv om disse først og fremst er beregnet på gode elastiske egenskaper og motstand mot organiske løsningsmidler, er de også interessante å prøve ut i høytemperaturanvendelser.

Felles for de fleste silikoner er lav energitetthet, noe som gir lav overflatespenning for de flytende produktene og lav overflateenergi av de faste polymerene. Overflateenergien er rent dispersiv, dvs. at overflaten er upolar. Dette betyr igjen at silikonpolymerer har lav adhesjon mot andre stoffer, særlig mot polare stoffer.

Det har tidligere blitt vist at overflatemodifisering av andre typer gummi kan gi bedre adhesjon mot mer polare polymerer som benyttes i faste rakettdrivstoff[5]. Det er derfor ønskelig å undersøke hvordan dette også kan gjøres med silikongummi. Det er i litteraturen beskrevet ulike teknikker for dette. Blant disse er behandling med UV-lys, plasmabehandling, kjemisk reaksjon med funksjonelle grupper i gummien, laserbehandling[6], plasma ione-implantasjon[7], kjemisk infusjon[8], fysikalsk dampavsetning (physical vapour deposition)[8] og plasmaindusert polymerisasjon[9].

I dette innledende arbeidet er det forsøkt fem ulike teknikker for overflatemodifisering: varmebehandling, plasmabehandling, syrebehandling, behandling med oksidasjonsmidlet hydrogenperoksid (med Fentons reagens), og laserbehandling.

1. Varmebehandling: Det er vist i litteraturen[10] at oppvarming opp mot/over 300 °C vil gi nedbryting og oksidasjon i overflaten.
2. Plasmabehandling: Kai Frode Grythe foretok i sin doktorgrad plasmabehandling av etylen propylen dienmonomer-gummi (EPDM-gummi)[5] i et plasmakammer ved SINTEF, Oslo. Han fant at kontaktvinkelen til vann på EPDM-gummi kan senkes fra opprinnelig ca 110° til under 30° ved plasmabehandling (oksygen-, nitrogen- eller argonplasma) og at overflateenergien øker tilsvarende fra ca 22 mN/m for ubehandlet gummi opp mot 60 mN/m etter behandling. Det er også flere arbeider i litteraturen der plasma er benyttet til overflatemodifisering av silikongummi[11-13].
3. Syrebehandling: Silikongummi er motstandsdyktig mot mange syrer og baser, men kan likevel angripes av sterke syrer. Det foreligger noen patenter[14, 15] der det hevdes at behandling med svovelsyre eller klorosulfonsyre gir hydrofile overflater. Det ble undersøkt i hvor stor grad syrer som konsentrert salpetersyre, saltsyre og svovelsyre vil kunne modifisere overflaten.
4. Oksidasjonsmiddelbehandling: For å undersøke i hvilken grad overflaten kan modifiseres av oksidasjonsmidler har hydrogenperoksid i form av Fentons reagens også blitt testet.
5. Laserbehandling: Det er vist i litteraturen at overflaten til polytetrafluoroetylen (PTFE) og polyetylentereftalat (PET) kan blir modifisert ved bruk av pulset UV-stråling levert fra en excimerlaser (ArF) med bølgelengde 193 nm[16].

Plasma er en ionisert gass. Gjennom plasmabehandling vil en overflate bli eksponert for ioner, elektroner, radikaler og UV-stråling. Denne eksponeringen er så kraftig at den kan bryte opp kovalente bindinger. Plasmabehandling foregår vanligvis ved lavt trykk, hvor en prosessgass fødes inn i en gitt volumstrøm. En typisk behandlingstid kan variere fra få sekunder til mange minutter. Det finnes også apparater for plasmabehandling ved atmosfæretrykk. I det tilfellet genereres plasmaet kontinuerlig i en gasstrøm inne i et lite kammer og rettes mot prøven. Plasmabehandling kan ha følgende effekter på en overflate: rensing, etsning, kryssbinding og kjemisk modifisering. I tillegg kan man ved å benytte monomer som gass få avsetning av filmer på overflaten. Alle disse effektene er med på å påvirke bindingsegenskapene til en overflate. Foruten design og spesifikke instrumentparametre, er det fire faktorer som har betydning for effekten av plasmabehandling. Dette er behandlingstiden, type gass, gasstrøm og effekt. I tillegg er tiden etter behandling viktig, siden endringene i overflaten etter plasma er reversible (funksjonelle grupper kan orientere seg bort fra overflaten). Avtagende effekt av plasmabehandling er en vanlig observasjon, men hvor fort endringen skjer er avhengig av mange faktorer, som type overflate, type plasmabehandling, lengden av behandlingen, lagringsbetingelser osv.[5].

Det er flere målemetoder for å undersøke resultatet fra overflatemodifisering. Måling av kontaktvinkler er en enkel og svært overflatefølsom metode. Den lave overflateenergien til silikonpolymerer fører til høye kontaktvinkler for polare stoffer, spesielt vann. Økt innhold av polare grupper i overflaten fører til at denne vinkelen senkes. Ulike typer overflate-spektroskopiske teknikker slik som fotoelektron-spektroskopi (XPS), Fourier transform infrarød spektroskopi (FT-IR) og sekundær ionemasse-spektroskopi (SIMS) kan benyttes til å undersøke kjemisk sammensetning i overflaten. Ulike mikroskopiske teknikker slik som optisk mikroskopi, scanning elektron-spektroskopi (SEM) og atomic force mikroskopi (AFM) kan brukes for å studere overflatens struktur. I dette arbeidet har kontaktvinkelmålinger vært brukt som en hovedteknikk. I tillegg ble det utført XPS og optisk mikroskopi på enkelte utvalgte prøver.

2 Eksperimentelt

2.1 Kjemikalier og utstyr

2.1.1 Silikongummi

En del ulike plater av silikongummi ble levert fra Nammo, som igjen hadde fått dem fra eksterne leverandører. Noen av disse prøvene fikk vi ikke navn på før senere, de er derfor gitt betegnelse etter farge. En fullstendig oversikt er vist i tabell 1.

Tabell 1: Silikongummi levert fra NAMMO.

Betegnelse	Farge	Navn	Produsent
B	Blå	Silastic M RTV	Dow Corning
R	Rød	Silikon LL RTV 28 A/B	Dow Corning
G	Grønn	Silastic S	Dow Corning
K	Klar	Silastic T4	Dow Corning
BF	Blå (tynn)	Silastic M RTV*	Dow Corning
ICON	Rosa		Engelsk
DC-93-104		93-104	Dow Corning, støpt av Nammo**
PM003	Sort	?	(Nammo fått fra en konkurrent)
PM015	Sort	?	(Nammo fått fra en konkurrent)
Elastomix	Sort	Elastomix	?
Powersil 310	Grå	Powersil 310	?

* Laget tidligere, kan være etterherdet 10-12 timer ved 250 °C. ** Dow Corning 93-104. 2-komponent, støpt av Nammo Raufoss, i tefloniserte former. Karbon- og kvartsfylt. Inneholder fiber.

Silastic-prøvene er støpt av Silikonservice. I tillegg ble det fremstilt to ulike prøver fra flytende prepolymerer (fremgangsmåte, se nedenfor) på FFI. Disse er produsert av Alpina Technische Produkte GmbH og ble levert av SVAS kjemi, Norge, Informasjon om disse er gitt i tabell 2.

Tabell 2: Silikongummi fremstilt på FFI fra flytende prepolymer.

Betegnelse	Farge	Navn
Köraform A50T	Sort	Köraform A50T
Alpa-Sil MF4	Klar	Alpa-Sil MF4

Det ble også mottatt fire typer silikongummi fra Momentive Performance Materials. Disse ble mottatt som ferdigstøpte plater, og informasjon er gitt i tabell 3.

Tabell 3: Silikongummi mottatt fra Momentive Performance Materials.

Betegnelse	Farge	Navn
FFSL 7050	Klar/hvit	FFSL 7050
SiloprenHV3/631	Klar	SiloprenHV3/631
FSE 7560	Hvit	FSE 7560
LSR 2050	Klar	LSR 2050

Andre kjemikalier som ble benyttet var: Etanol, absolutt alkohol prima (Arcus kjemi), n-heksan, p.a. (Merck), saltsyre, rykende 37 %, ekstra ren (Merck), krom-svovelsyre til rengjøring av glassutstyr (Merck), svovelsyre 95-97 %, p.a. (Fluka), svovelsyre, rykende 30 % SO₃, p.a. (Merck), salpetersyre, rykende min 96 %, ekstra ren (Merck), salpetersyre 65 %, p.a. (Merck), Hydrogen peroksid 33 %, purum (Merck), jern(II)klorid, diiodmetan, ReagentPlus®, 99 % (Sigma-Aldrich), dimetylsulfoksid (DMSO), til spektroskopi (Merck), formamid, puriss (Koch-Light Laboratories Ltd), destillert vann.

2.1.2 Utstyr

Evakuering for å fjerne luftbobler i støpte prøver skjedde i et vakuumkammer, Vakutherm VT 6025 (Heraeus Instruments). Varmebehandling ble foretatt i en overtemperaturbeskyttet ovn med programmeringsmuligheter. Utbaking og etterherding ble foretatt i et varmeskap. I tillegg ble det benyttet en elektronisk semimikrovekt (Sartorius 2024 MP6), og prøvene ble oppbevart i en eksikator ved atmosfæretrykk. Alt dette utstyret befinner seg ved FFI.

For plasmabehandling ble det benyttet et plasmakammer med 500W RF generator og 13,56 MHz høyfrekvens strømforsyning (Plasma Science PS0150E). Plasmakammeret befinner seg ved SINTEF, Oslo. Noen få prøver ble også behandlet med atmosfærisk plasma i et utstyr levert fra Plasmatrete GmbH, Tyskland. Denne behandlingen ble foretatt av Ragasco, Raufoss.

Laserbehandlingen ble foretatt med en pulset laser ved avdeling Land- og luftsystemer på FFI, Kjeller. Laseren er en flashlampepumpet Nd:YAG laser med tredjeharmoniskgenerering. Modellen er Quantel Brilliant B. Pulsraten er 10 Hz, bølgelengden var 355 nm og pulslengden 5 ns. Det ble benyttet dempetrinnsystem bestående av to polarisatorer og en roterbar halvbølgeplate som gir justerbar pulsenergi 0-170 mJ. Diverse styrespeil som reflekterer mer enn 99 % ved 355 nm ble benyttet. Teleskop bestående av to linser med fokallengde på henholdsvis -125 mm og + 150 mm ble brukt til å justere spot ved oppsettet ca. 7 meters avstand fra laseren.

Alle kontaktvinkler ble målt med et kontaktvinkelgoniometer, Model 200 (ramé-hart Instruments Co., Netcong, NJ, USA) koblet til PC med DROPImage® software installert. Instrumentet står ved FFI.

Det ble også utført XPS-analyser (X-ray photoelectron spectroscopy) av noen prøver. XPS-instrumentet (Kratos Axis UltraDLD) befinner seg ved MINA-lab (UiO/SINTEF). $AlK\alpha$ ble benyttet som anodemateriale. Spektrene ble tatt opp av operatør ved UiO og ble behandlet av oss med programmet CasaXPS (©Neil Farley). Dette er et program som er lisensiert av UiO.

Mikroskopering ble foretatt i et optisk mikroskop, Leica DMR, med Jenoptik ProgRes™ C12plus kamera, koblet til PC med ImageAccess easyLab® software installert.

2.2 Fremgangsmåte

2.2.1 Forberedelse av prøver

De ferdigstøpte prøvene som kom fra leverandørene var pakket inn. Prøvene ble klippet opp med saks til passe størrelse, ca 1 ganger 4 cm, og plassert løst på et objektivglass. Der ble de liggende i opptil 4 uker før behandling og måling. Alle prøvene var 1-3 mm tykke.

I tillegg til de prøvene av silikongummiene som kom ferdig fra leverandøren ble to typer også støpt fra flytende prepolymere. Begge disse var tokomponent silikongummier, som ble forberedt som anbefalt av leverandøren. Det vil si at de ble blandet sammen i det angitte blandingsforholdet

for hånd, evakuert for å fjerne luftbobler, og til sist helt jevnt utover en ren glassplate. Da de så hadde herdet, ble de behandlet på lik linje med de andre prøvene.

Enkelte av prøvene som bestod av Köraform A50T og Alpa-Sil MF4 ble etterherdet. Etterherdingen skjedde ved 130 °C i 15 timer. Varmeovnen ble innstilt til å bruke 50 minutter for å nå den aktuelle temperaturen, og 60 minutter for å gå ned til romtemperatur etter etterherdingen. Elastomix-prøvene ble bakt ut, dette skjedde på samme måte og ved de samme betingelsene som Köraform A50T og Alpa-Sil MF4 ble etterherdet. Det ble til en hver tid brukt latekshansker eller nitrilhansker når prøvene ble håndtert. I tillegg ble det forsøkt å berøre prøvene minst mulig. I forbindelse med plasmabehandling ble hansker av bomull foretrukket.

2.2.2 Behandlingsmetoder

2.2.2.1 Ubehandlet

Kontaktvinkelen til hver av de ulike silikongummiene ble målt på ubehandlede, rengjorte prøver som en referanse. Enkelte prøver ble også målt da de ikke var rengjort. Følgende betingelser ble benyttet:

- 1a) Ubehandlet, ikke rengjort
- 1b) Ubehandlet, rengjort

Eksempel på notasjon under eksperimentet kan være "B1a", som da betyr silikongummi B behandlet med metode 1a, som vil si ubehandlet og ikke rengjort.

2.2.2.2 Varmebehandling:

For hver betingelse brukte ovnen 90 minutter på å nå den aktuelle temperaturen, og 90 minutter på å gå ned til romtemperatur etter varmebehandlingen. I hvert tilfelle ble mellom 6 og 12 prøver behandlet samtidig, og de ble plassert omtrent midt i ovnen. Alle målinger ble utført innen maksimum 10 dager etter behandling.

Følgende betingelser ble testet i forsøket:

- 2) Varmebehandlet, 210 °C i 3 døgn
- 3) Varmebehandlet, 230 °C i 3 døgn
- 4) Varmebehandlet, 250 °C i 3 døgn
- 5) Varmebehandlet, 270 °C i 3 døgn
- 6) Varmebehandlet, 290 °C i 3 døgn
- 12) Varmebehandlet, 210 °C i 1 døgn
- 16) Varmebehandlet, 290 °C i 1 døgn
- 18) Varmebehandlet, 230 °C i 8 timer

2.2.2.3 Plasmabehandling

Prøvene ble fraktet i små petriskåler av plast med lokk til SINTEF, behandlet der, og så tatt med tilbake til FFI for målinger av kontaktvinkler. Reisen tok 60-90 minutter. Objektivglassene som prøvene lå på ble forøvrig tapet fast til skålen så ikke prøvene skulle bli forurenset av å komme i kontakt med innsiden av petriskålen.

Følgende betingelser ble testet i forsøket:

- P1) Plasmabehandlet, O₂-gass, 500 W, 4 min, 100 sscm* gassflyt
 - P2) Plasmabehandlet, O₂-gass, 500 W, 0,5 min, 100 sscm* gassflyt
 - P3) Plasmabehandlet, Ar-gass, 250 W, 4 min, 450 sscm* gassflyt
 - P4) Plasmabehandlet, O₂-gass, 500 W, 1 min, 100 sscm* gassflyt
 - P5) Plasmabehandlet, O₂-gass, 500 W, 1 min, 200 sscm* gassflyt
- (*sscm = standard cm³ per minutt)

I resultatene brukes i tillegg bokstavene a og b som kode for behandlingsmetoden. For plasmabehandling er "a" resultatene fra målinger gjort samme dag som behandlingen, mens "b" er målinger gjort 21-26 timer senere. For eksempel betyr "GP1b" målinger gjort på silikongummi G dagen etter plasmabehandling med O₂-gass, 500 W og 100 sscm gassflyt i 4 minutter.

2.2.2.4 Syrebehandling

Syrebehandling ble gjort ved å legge prøvene i et syrebad i et glasskar i en viss tid. Deretter ble prøvene skylt med springvann og dyppet etter tur i 4 kar med destillert vann for å fjerne syrerester etter behandlingen. All syrebehandling foregikk ved romtemperatur.

Betingelser som ble testet i forsøket er vist i tabell 4.

Tabell 4: Betingelser benyttet under syrebehandling.

Nr.	Syrebad	Konsentrasjon	Behandlingstid
40	H ₂ SO ₄	Konsentrert	ca 5 s
41	H ₂ SO ₄	75 %	ca 5 s
42	H ₂ SO ₄	66,6 %	ca 5 s
43	H ₂ SO ₄	50 %	ca 5 s
50	HCl	Rykende	15 min
51	HCl	Rykende	20 min
52	HCl	Rykende	30 min
53	HCl	Rykende	60 min
60	HNO ₃	65 %	15 min
70	Krom-svovelsyre	Konsentrert	15 min
71	Krom-svovelsyre	Konsentrert	ca 5 s
72	Krom-svovelsyre	50 %	15 – 30 s
73	Krom-svovelsyre	66,6 %	15 – 30 s
74	Krom-svovelsyre	33,3 %	15 – 30 s
80	HNO ₃	Rykende	5 s
81	HNO ₃	66,6 % rykende	5 s
82	HNO ₃	33,3 % rykende	5 s

2.2.2.5 Oksidasjonsmiddelbehandling og Fentons reagens

På nøyaktig samme måte som syrebehandling ble også prøvene utsatt for oksidasjonsmiddel.

Følgende betingelser ble testet i forsøket:

Tabell 5: Betingelser benyttet under behandling med oksidasjonsmiddel.

Nr.	Oksidasjonsmiddel	Konsentrasjon	Tid
90	H ₂ O ₂	3 %	5 s
91	H ₂ O ₂	10 %	5 s
92	H ₂ O ₂	10 %	15 min
93	H ₂ O ₂	33 %	5 s
94	H ₂ O ₂	33 %	15 min
100	Fentons reagens		30 min

2.2.2.6 Laserbehandling

Parametrene som kunne justeres, var tid og energi pr. puls. Strålen som traff prøvene kunne tilnærmes til et rektangel med et areal på ca. 0,9 cm². Prøvene ble delt inn i 1-3 deler, avhengig av størrelsen. De ulike områdene ble deretter bestrålt med varierende tid og energi. Laserbehandling fant sted i luft og ved romtemperatur. Posisjonen til laserstrålen ble alltid stilt inn slik at den traff midt på arealet som skulle behandles.

2.2.3 Rengjøring

All rengjøring ble foretatt ved å fukte et stykke ”Tork mekanic” 4-lags tørkepapir fra SKYDDA med heksan for så og tørke av prøvene med denne. Deretter ble behandlingen gjentatt med etanol. Etter rengjøring ble prøvene så plassert i eksikator i minst en time før måling av kontaktvinkler. Vekten til prøvene hadde da stabilisert seg, og de luktet ikke lenger heksan. Avhengig av behandlingsmetode ble forskjellige rengjøringsstrategier valgt:

Ubehandlet: Ble først målt uvasket, deretter vasket på vanlig måte.

Syrebehandlet: Disse ble ikke vasket overhodet. Prøvene ble ansett som rene etter et bad i konsentrert syre.

Varmebehandlet: Prøvene ble ikke vasket før varmebehandling, kun etterpå.

Plasmabehandling: Prøvene ble vasket før plasmabehandling. Tiden mellom vasking og plasmabehandling varierte.

Laserbehandling: Prøvene ble vasket før plasmabehandling.

2.2.4 Måling av kontaktvinkler og overflateenergi

Dette er en enkel metode som er svært følsom for overflateeffekter. Kontaktvinkelen for vann på en flate gir et raskt mål på flatens hydrofile/hydrofobe egenskaper (adhesjonsarbeidet), derfor ble vann brukt som standardvæske på alle prøvene. I tillegg ble diiodmetan, formamid og noen få ganger også dimetylsulfoksid (DMSO) benyttet på noen representative prøver, slik at overflateenergien til den faste flaten kunne regnes ut.

Det ble i alle målingene benyttet fremrykkende kontaktvinkler. Vinklene ble målt ved å øke dråpens volum med 1 μL av gangen, for så å måle vinkelen på begge sider av dråpen etter 1 sekund. For hver væske ble det utført i gjennomsnitt 40 målinger fordelt på 2-6 dråper og 1-3 silikonprøver, avhengig av reproduserbarheten og hvor mye tilgjengelig plass det var å måle på. Kontaktvinkelmålingene etter laserbehandling ble forsøkt gjort midt på det behandlede området. Det ble kun målt på frie dråper. Siden denne måten å måle på ikke alltid gir eksakt de samme vinklene som det oppnås ved å måle med spissen nedi dråpen, var det viktig å være konsekvent på dette området. Ved et lite forsøk for å undersøke dette ble en forskjell på ca 4° registrert. Måling på frie dråper gir antagelig mer pålitelig resultat enn å måle med spissen nede i dråpen. Grunnen til dette er sannsynligvis bedre dråpesymmetri (spissen har en tendens til å gi skjevere dråper der det er større forskjell på høyre og venstre kontaktvinkel). Dette er illustrert i Tabell 6 og tabell 7.

Tabell 6: Kontaktvinkelmåling på fri dråpe.

Navn	Θ	Standardavvik
K1f	111,4	0,3

Tabell 7: Kontaktvinkelmåling med spiss nedi.

Navn	Θ	Standardavvik
K1g	115,3	0,3

Alle målinger fant sted ved romtemperatur, uten noen form for skjerming rundt prøven.

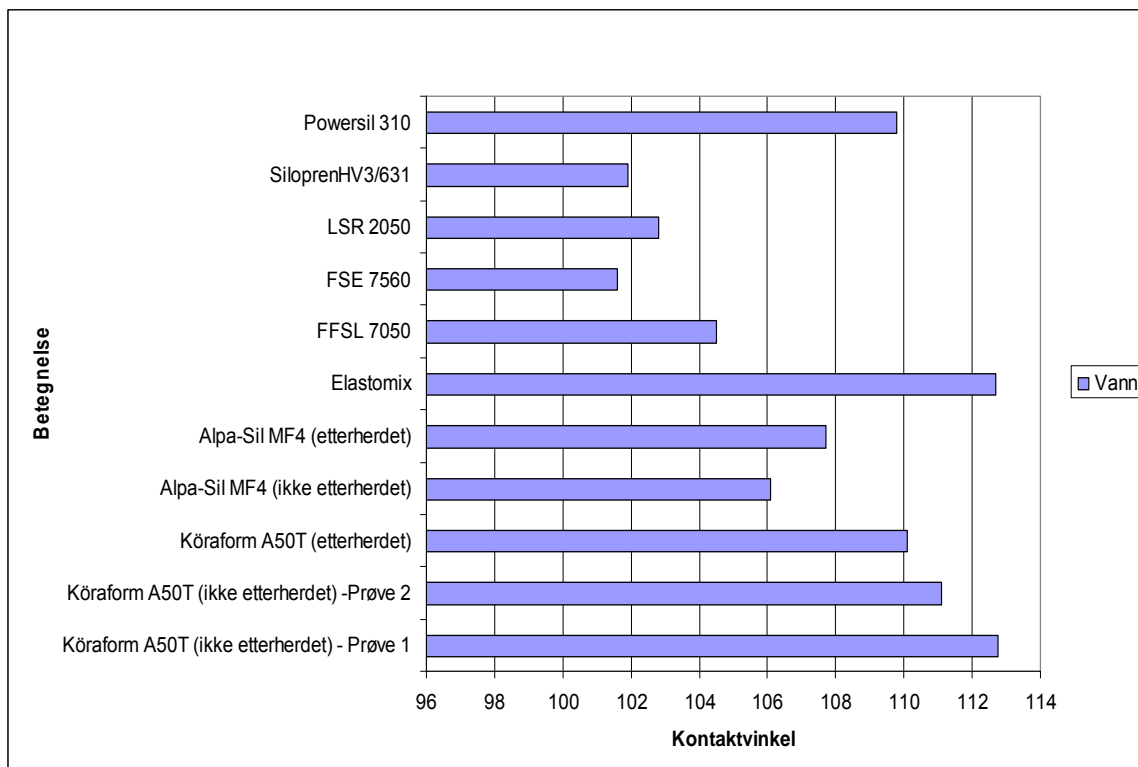
I de tilfeller det også ble målt med diiodmetan og/eller formamid er det mulig å beregne overflateenergien med ulike teknikker beskrevet i litteraturen. Her ble det benyttet metoden med to væsker[17], og beregningen ble foretatt med verktøy innebygd i DROPIimage programmet. Resultatene ble fra DROPIimage ført for hånd over i en notatbok, og videre derfra inn i en Excel-fil.

3 Resultater og diskusjon

3.1 Kontaktvinkelmålinger

3.1.1 Rene, ubehandlede silikongummier

I figur 2 og 3 finnes resultater etter kontaktvinkelmålinger på rene, ubehandlede silikongummier.

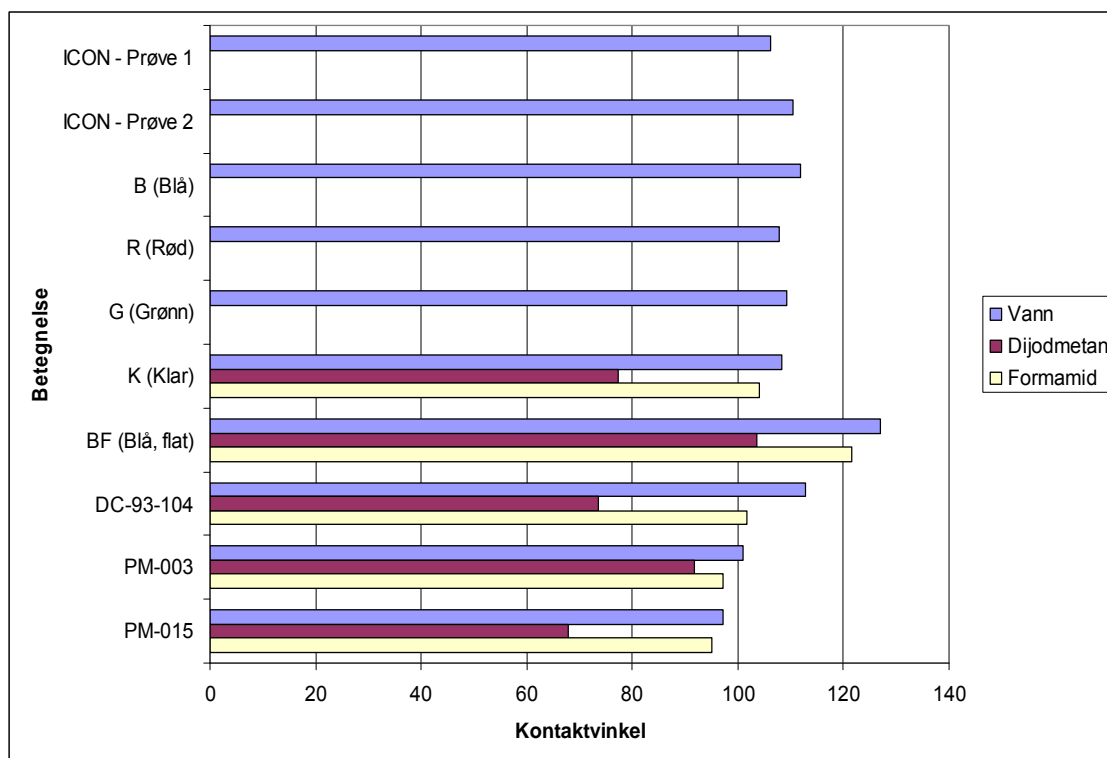


Figur 2: Kontaktvinkelmålinger for rene, ubehandlede silikongummier, del 1.

3.1.2 Syre-, varme- og oksidasjonsmiddelbehandling

Syre- og varmebehandling gav hovedsaklig kun mindre endringer i kontaktvinklene, og såfremt de ikke ble ødelagt, ble en reduksjon på 0-10° oppnådd. Ved behandling med meget sterke syrer som konsentrert svovelsyre og konsentrert krom-svovelsyre ble det observert en tydelig nedbrytning av overflaten, og noen ganger også lengre inn i materialet. Overflaten ble da hvit,

sprø, saltaktig og flasset lett av. Ved behandling med svakere syrer så prøvene uendret ut. Prøvene viste seg forøvrig å være svært ulike når det gjaldt varmebestandighet. En av prøvene, G, ble allerede ved den laveste behandlingstemperaturen betraktelig mer sprø og tilsynelatende uttørket. En annen av prøvene, BF, beholdt sine mekaniske egenskaper selv etter tre døgn i 290 °C. Alle andre hadde varmebestandighet et sted mellom disse. Felles for prøvene var at de ved en viss temperatur ble langt mindre myke, mer ru og ”vablete” i overflaten. De hadde også en tendens til å bli sprø og harde, sprekke opp og/eller sitte fast i glassplaten når temperaturen ble for høy.



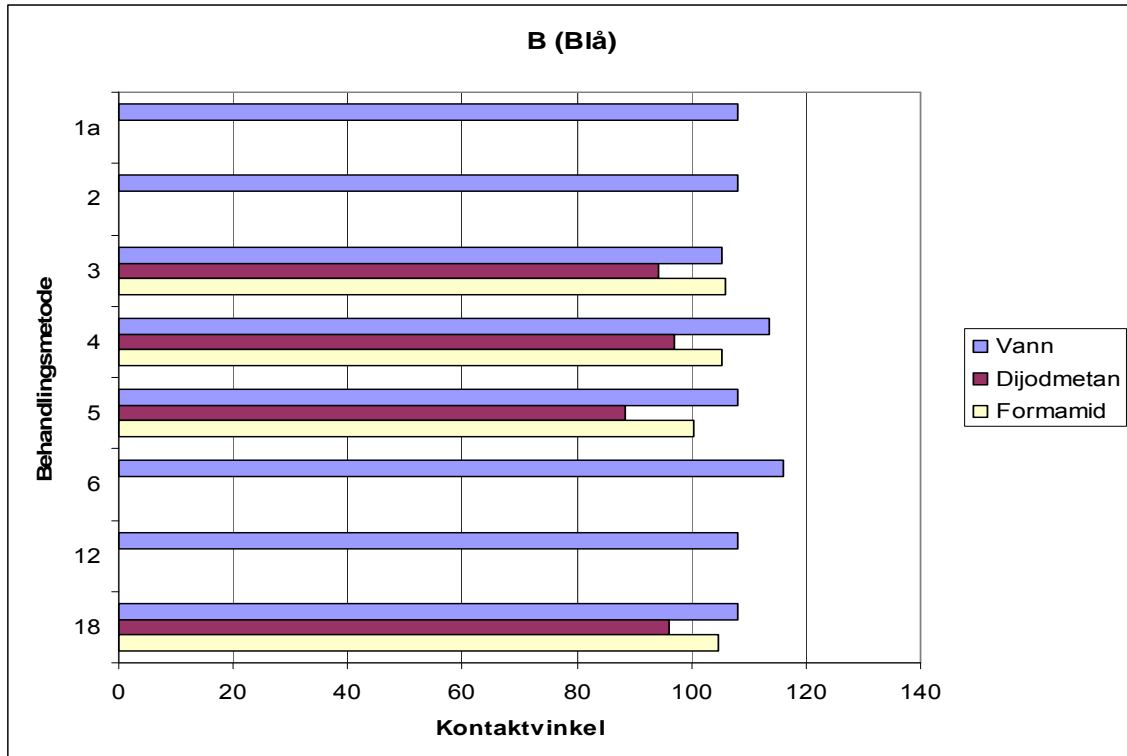
Figur 3: Kontaktvinkelmålinger for rene, ubehandlede silikongummier, del 2.

Når det gjaldt syrebehandlingen var det ingen tvil om at silikongummiene ble angrepet av de sterke syrene. Det så riktignok ut til at de syrene som var sterke nok til å reagere med overflaten først og fremst brøt ned polymerkjedene i silikongummiene fremfor å oksidere overflaten og danne polare grupper. Det ble altså ikke målt noen betydningsfull reduksjon av kontaktvinklene med denne teknikken.

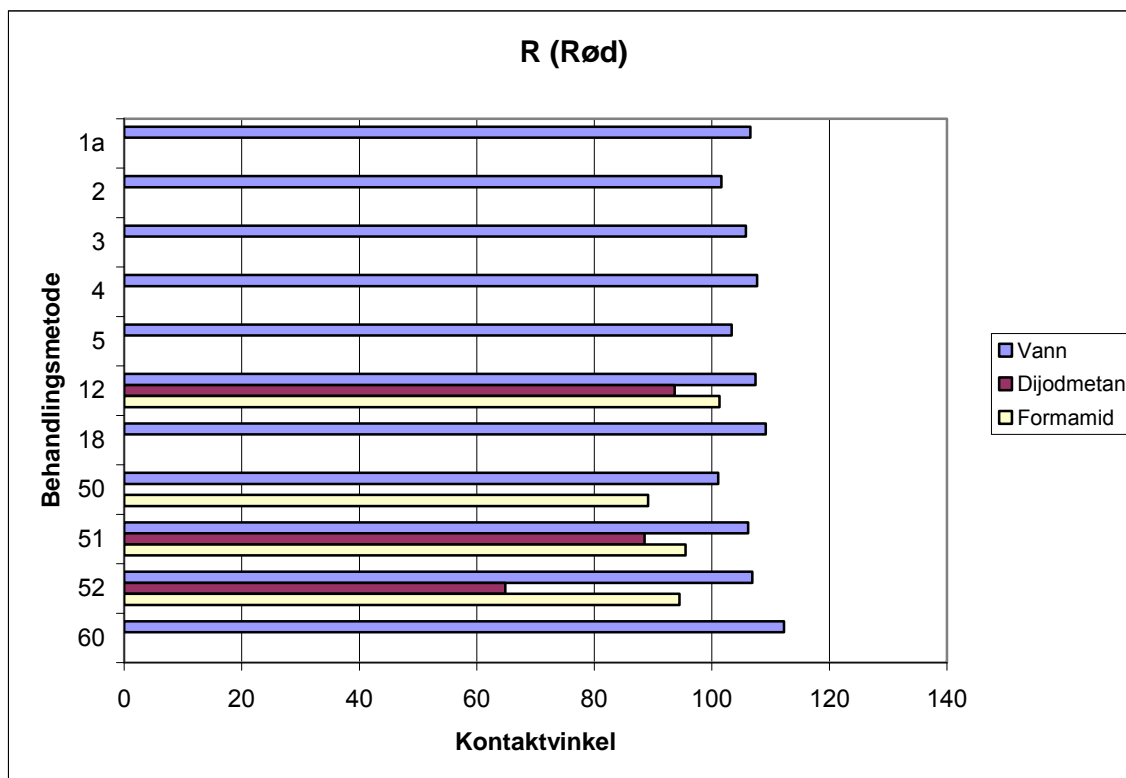
Selv om varme- og syrebehandling stort sett viste seg og være mindre virkningsfulle teknikker ble det observert ett unntak. På materialet PM-003, ble det målt kontaktvinkler med vann på 55° etter at materialet hadde ligget nedsunket i krom-svovelsyre i 15 minutter. Det var tydelig at overflaten var blitt mer polar siden kontaktvinkelen til vann og formamid ble kraftig redusert, mens kontaktvinkelen til diiodmetan nærmest var uendret. Dette kan muligens skyldes at overflaten ble sulfonert. Det ble riktignok ikke anledning til å etterprøve resultatet siden det på det aktuelle tidspunktet ikke var flere prøver tilgjengelig av dette materialet. Vi vet ikke hva dette materialet

inneholder, men XPS-målinger (se nedenfor) viste fluor på overflaten før behandling og svovel etter behandlingen, i tillegg til mer oksygen. Det er også mulig at materialet inneholder silika, slik som Kōraform A50T (se nedenfor).

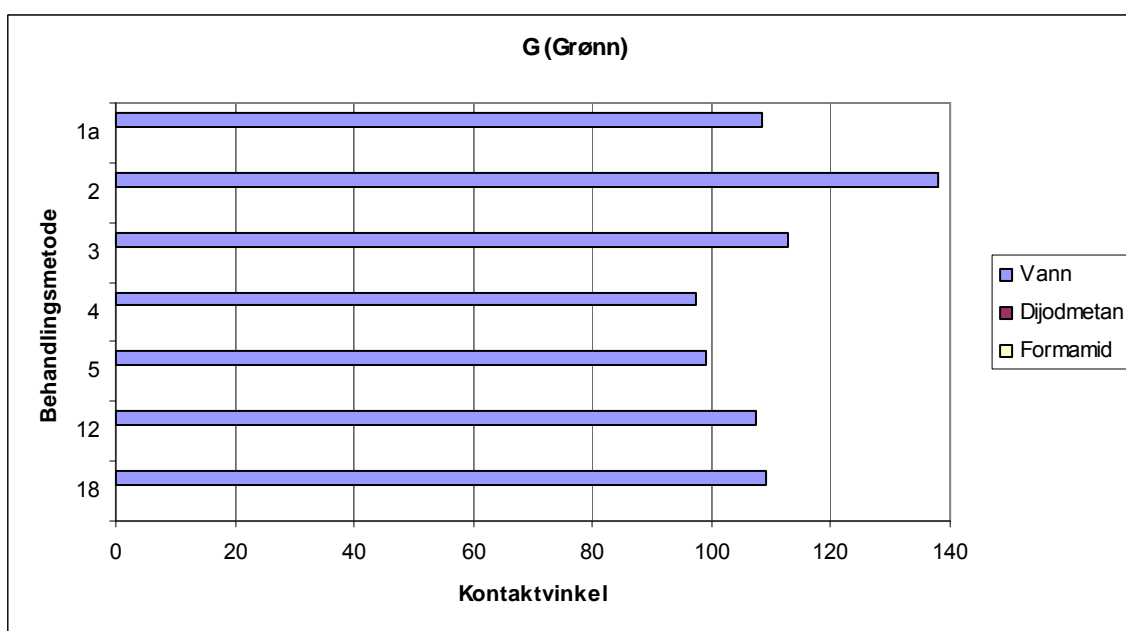
I figur 4 til og med figur 15, følger måleresultater fra silikongummiene som ble utsatt for syre-, varme- og oksidasjonsmiddelbehandling.



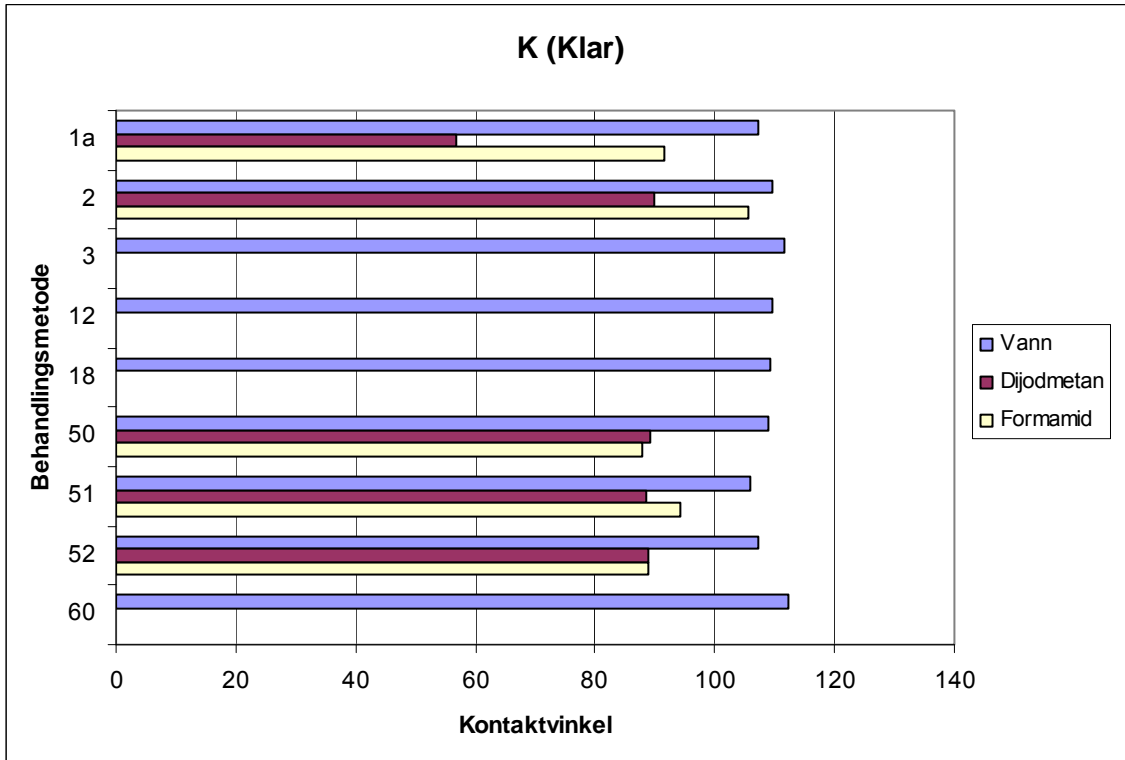
Figur 4: Kontaktvinkelmålinger for silikongummi B.



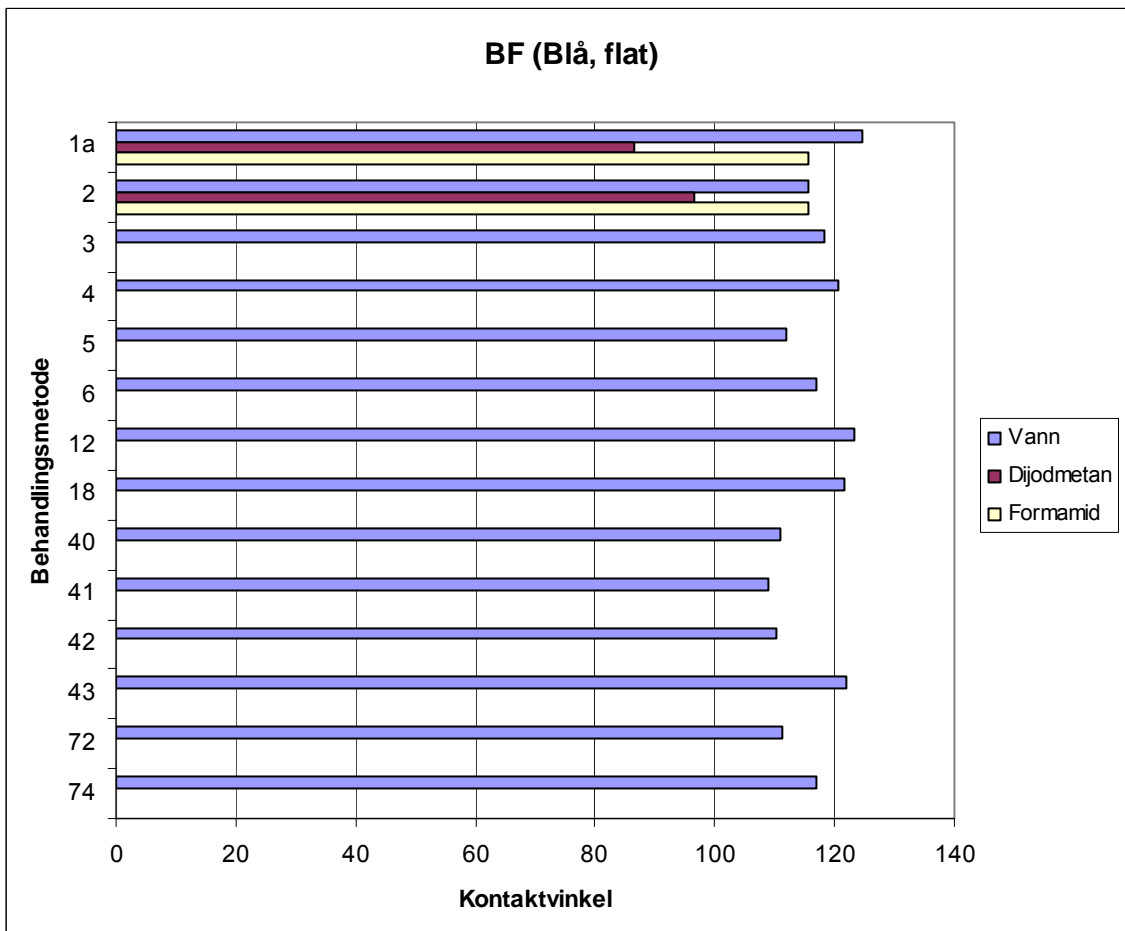
Figur 5: Kontaktvinkelmålinger for silikongummi R.



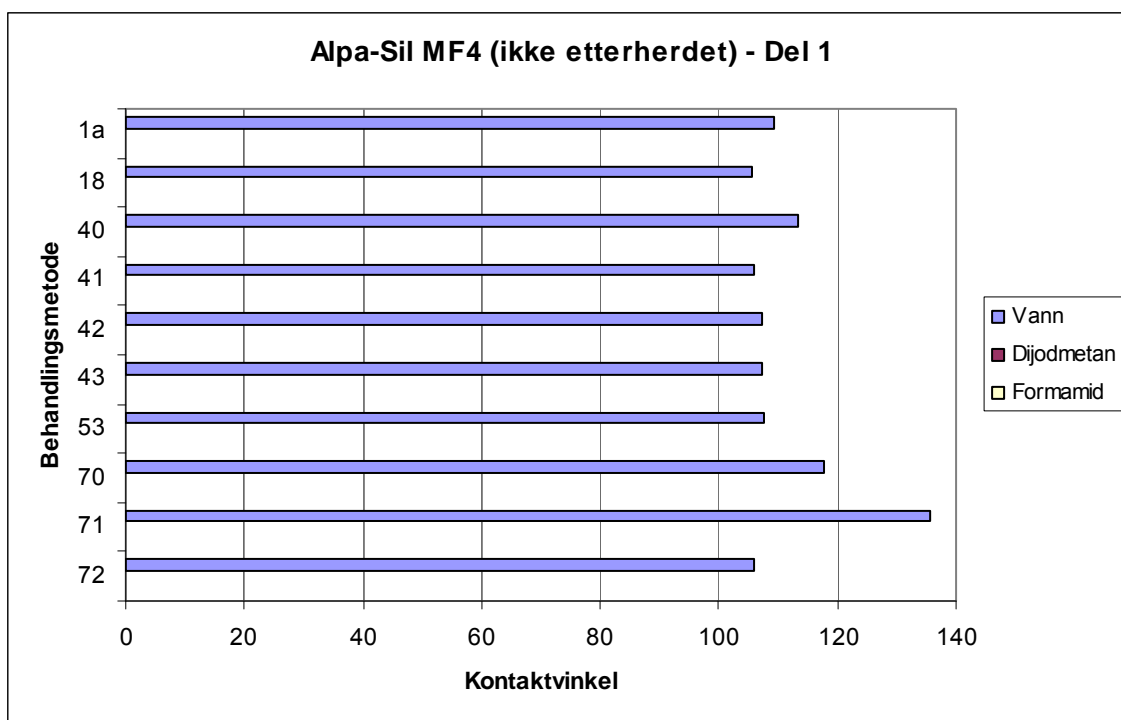
Figur 6: Kontaktvinkelmålinger for silikongummi G.



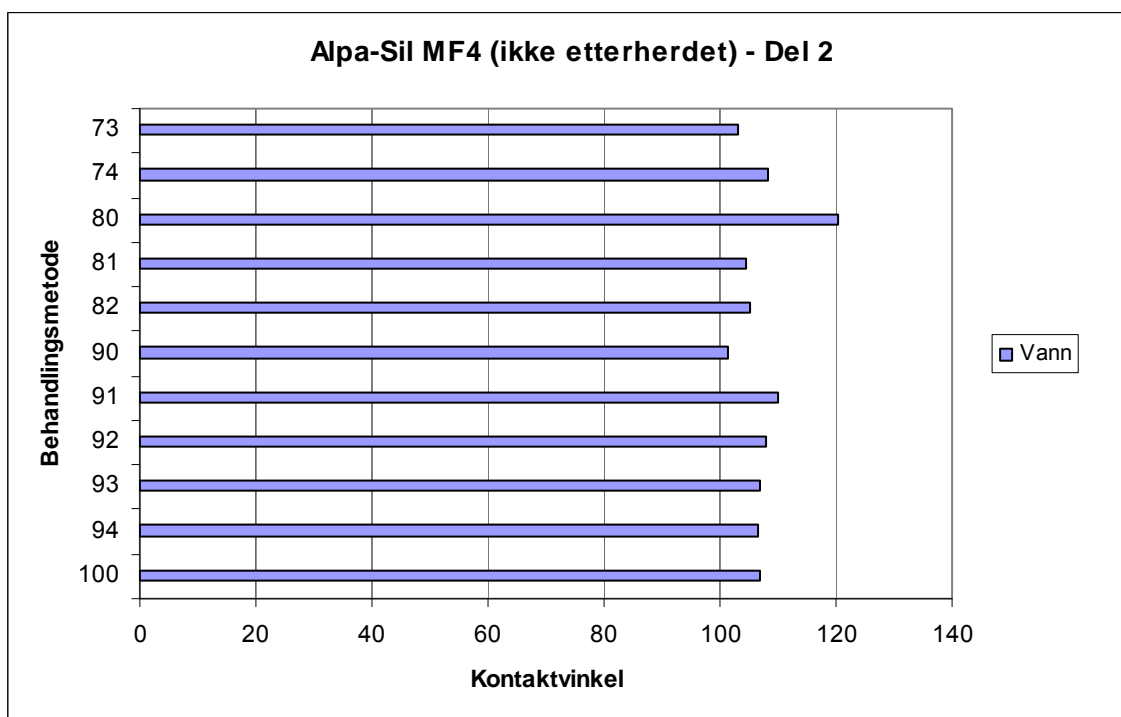
Figur 7: Kontaktvinkelmålinger for silikongummi K.



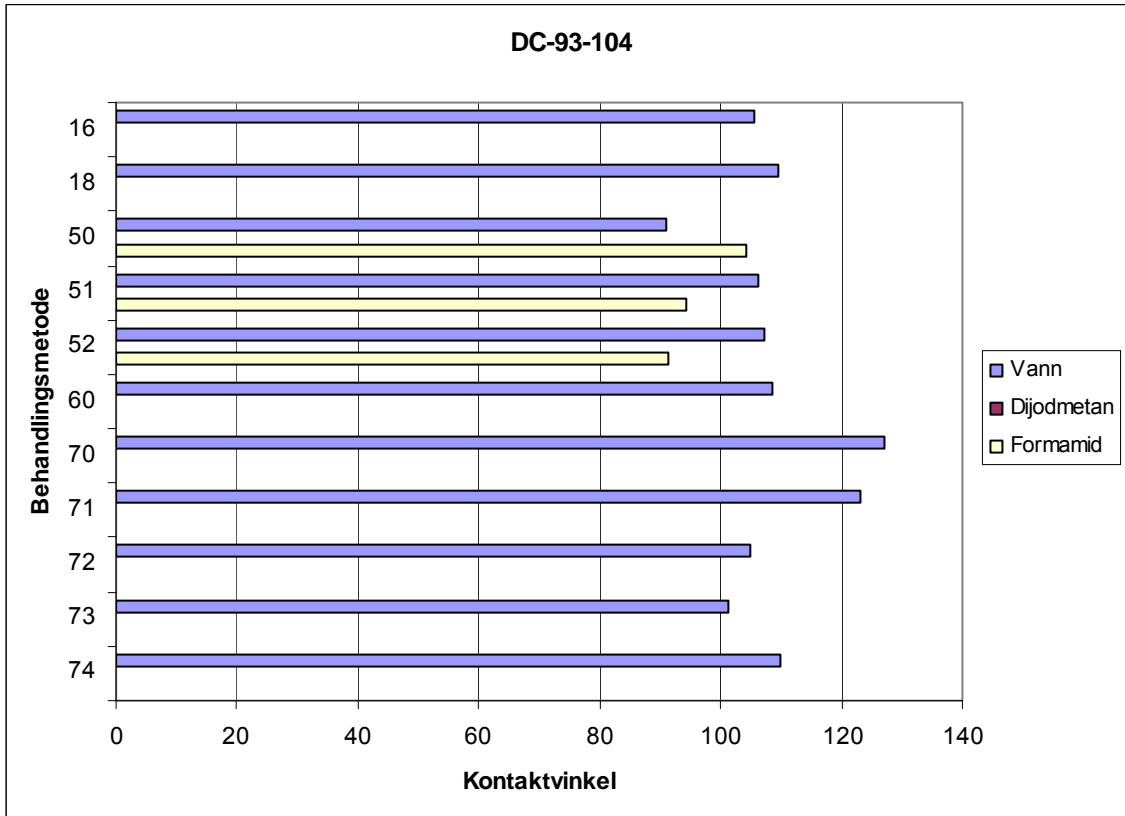
Figur 8: Kontaktvinkelmålinger for silikongummi BF.



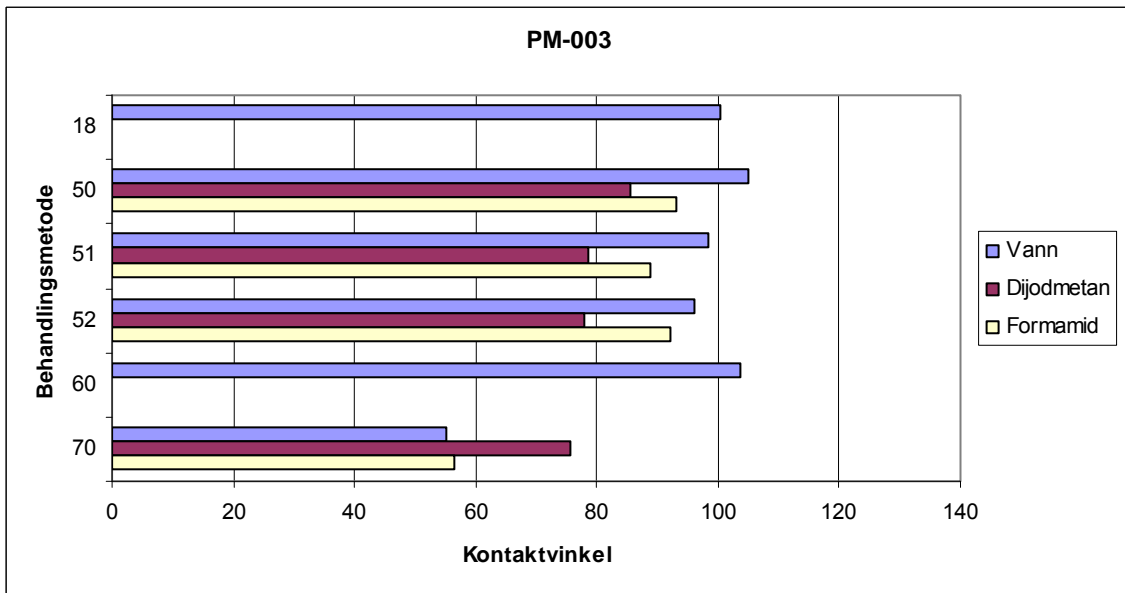
Figur 9: Kontaktvinkelmålinger for silikongummi Alpa-Sil MF4, første del av resultatene.



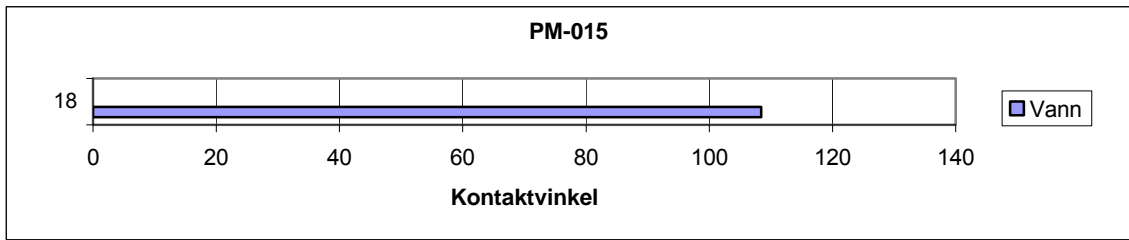
Figur 10: Kontaktvinkelmålinger for silikongummi Alpa-Sil MF4, andre del av resultatene.



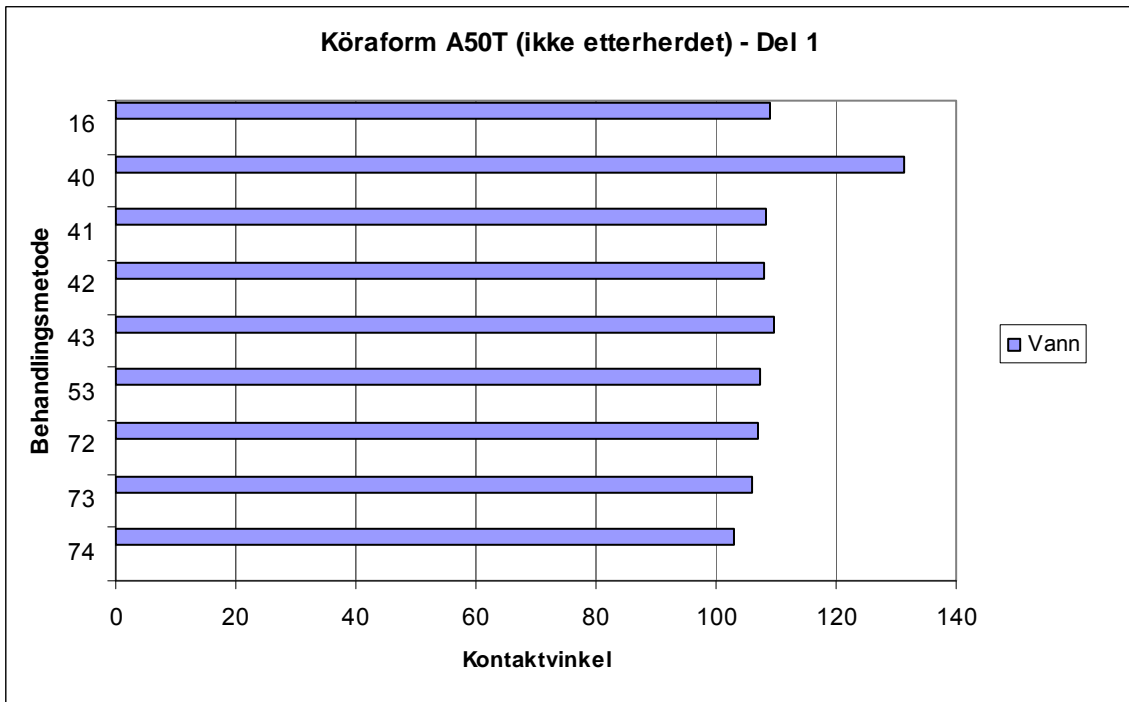
Figur 11: Kontaktvinkelmålinger for silikongummi DC-93-104.



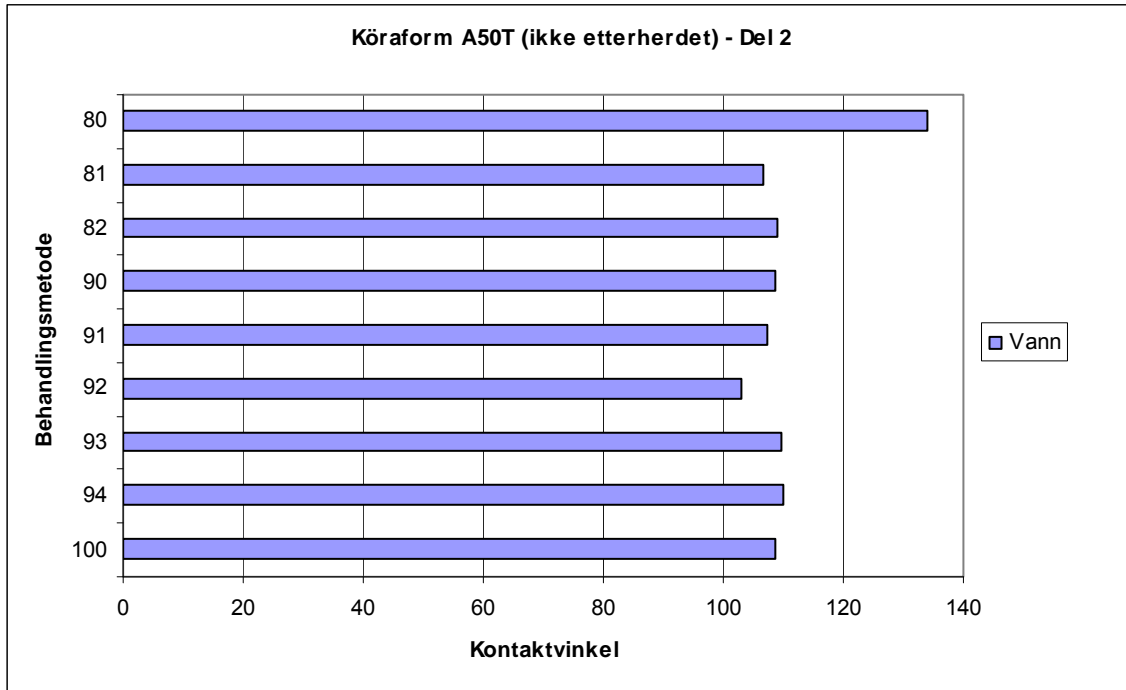
Figur 12: Kontaktvinkelmålinger for silikongummi PM-003.



Figur 13: Kontaktvinkelmåling for silikongummi PM-015 (behandlig 18).



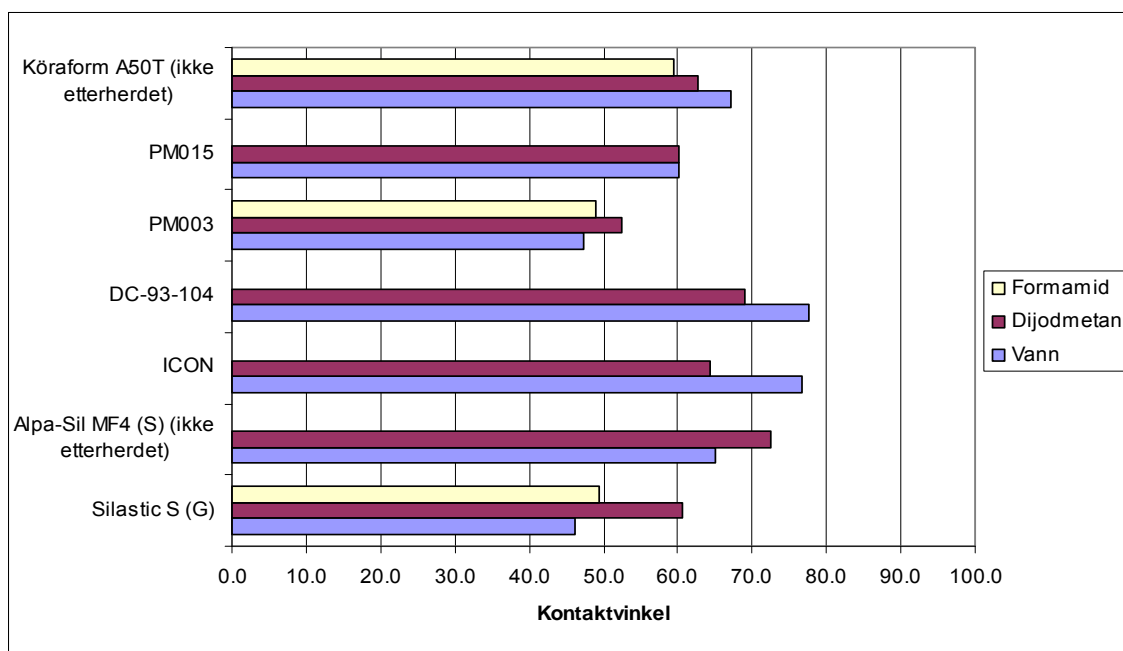
Figur 14: Kontaktvinkelmålinger for silikongummi Köraform A50T, første del av resultatene.



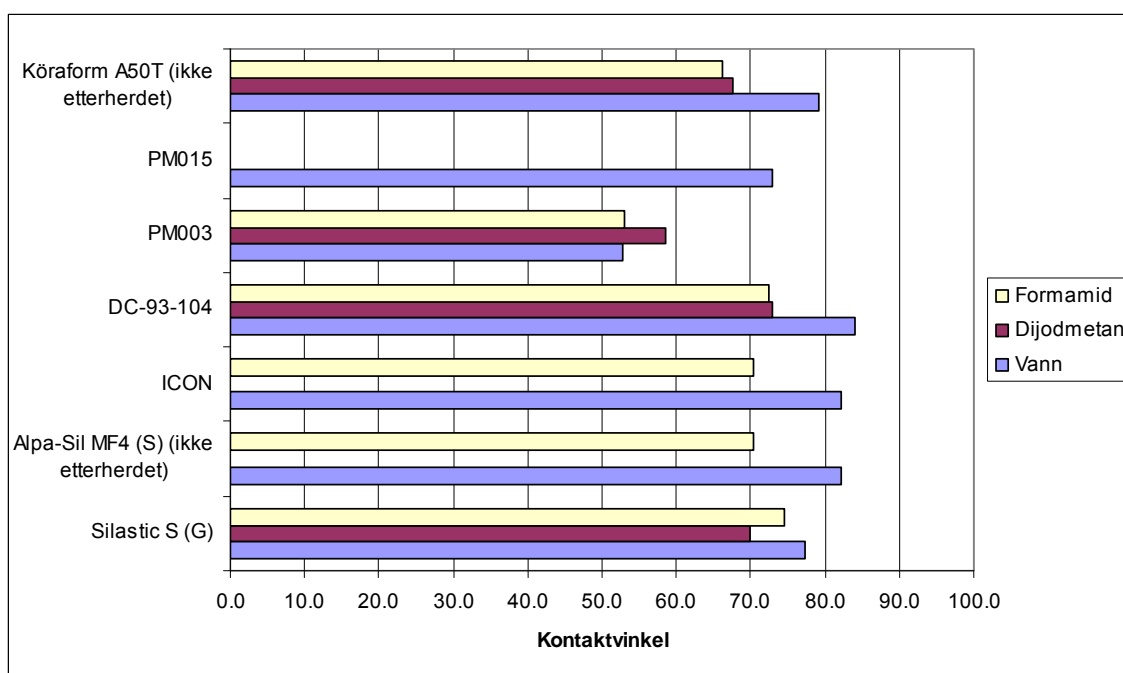
Figur 15: Kontaktvinkelmålinger for silikongummen Köraform A50T, andre del av resultatene.

3.1.3 Plasmabehandling

Generelt ble de laveste kontaktvinklene oppnådd ved bruk av plasmabehandling. I figur 16 og 17 vises resultatene fra kontaktvinkelmålingene med vann, dijdometan og formamid for behandlingsmetoden P1. Målingene som er vist i figur 16 ble gjort samme dag som plasmabehandlingen ble utført, mens målingene som er vist i figur 17 ble gjort dagen etter at plasmabehandlingen ble utført.

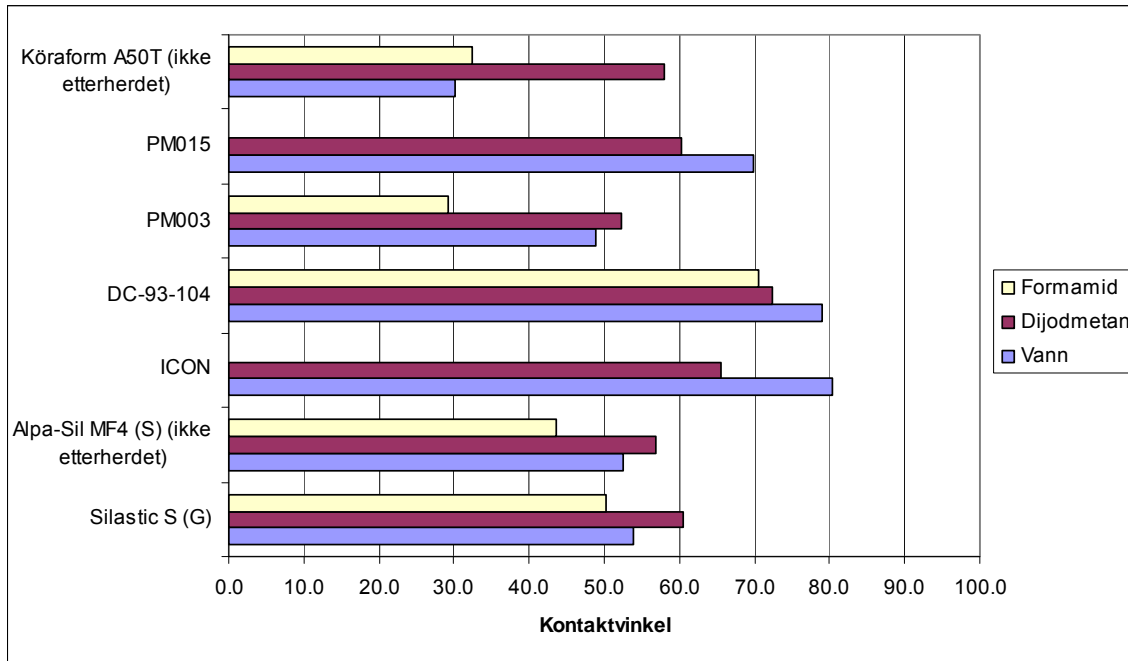


Figur 16: Kontaktvinkelmålinger foretatt samme dag som plasmabehandling med betingelse P1 ble utført.

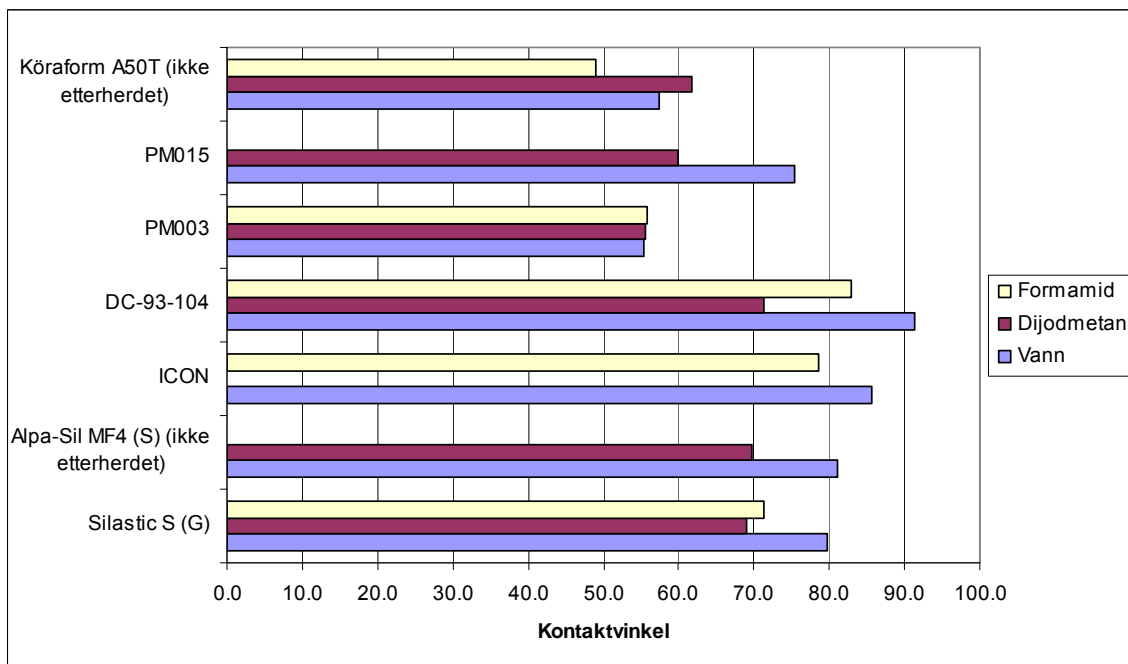


Figur 17: Kontaktvinkelmålinger foretatt dagen etter at plasmabehandling med betingelse P1 ble utført.

I figur 18 og 19 vises resultatene fra kontaktvinkelmålingene med vann, diiodmetan og formamid for behandlingsmetoden P2. Målingene som er vist i figur 18 ble gjort samme dag som plasmabehandlingen ble utført, mens målingene som er vist i figur 19 ble gjort dagen etter at plasmabehandlingen ble utført.

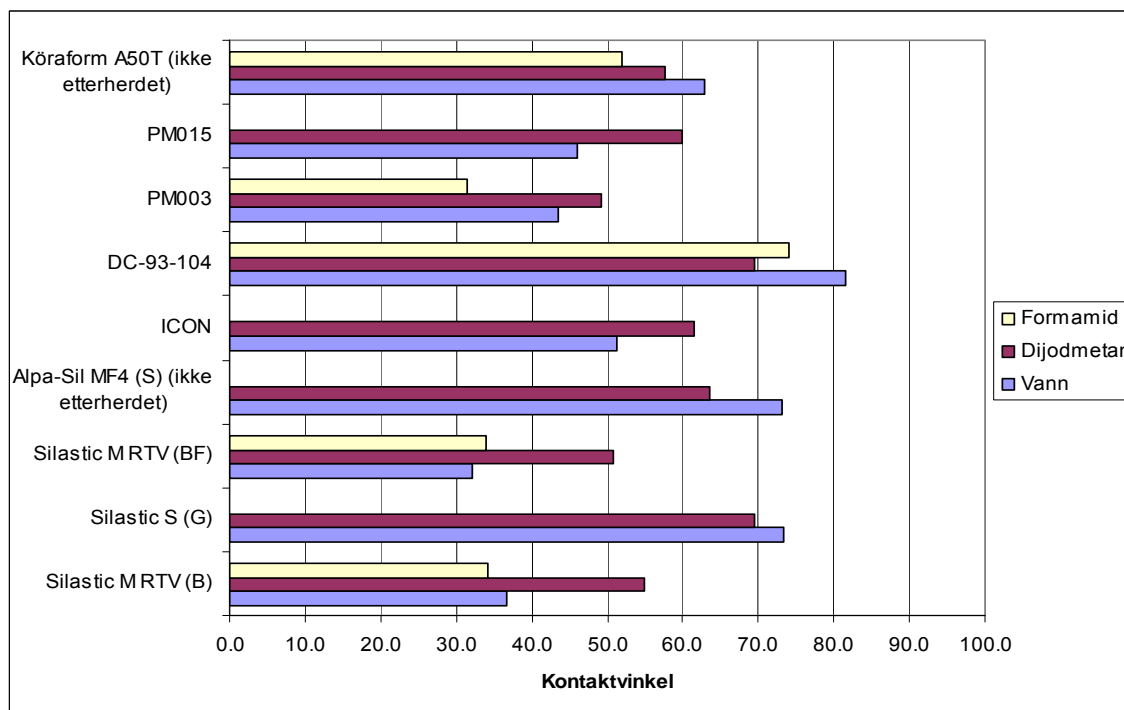


Figur 18: Kontaktvinkelmålinger foretatt samme dag som plasmabehandlingen med betingelse P2 ble utført.

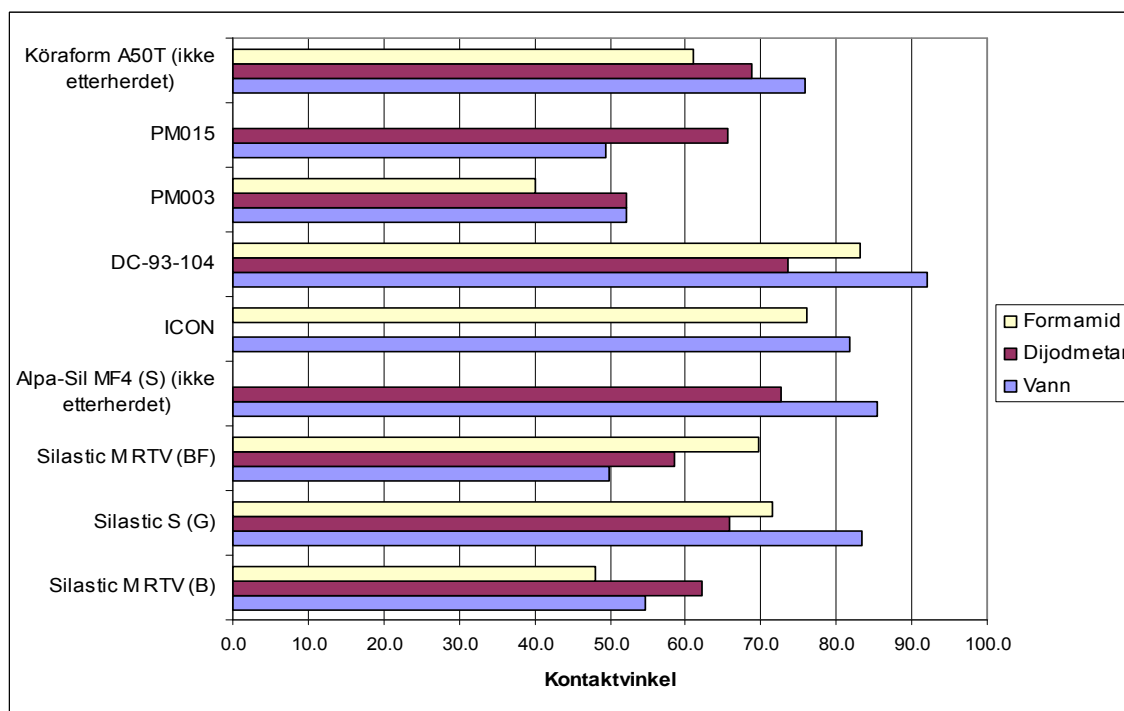


Figur 19: Kontaktvinkelmålinger foretatt dagen etter at plasmabehandling med betingelse P2 ble utført.

I figur 20 og 21 vises resultatene fra kontaktvinkelmålingene med vann, diiodmetan og formamid for behandlingsmetoden P3. Målingene som er vist i figur 20 ble gjort samme dag som plasmabehandlingen ble utført, mens målingene som er vist i figur 21 ble gjort dagen etter at plasmabehandlingen ble utført.

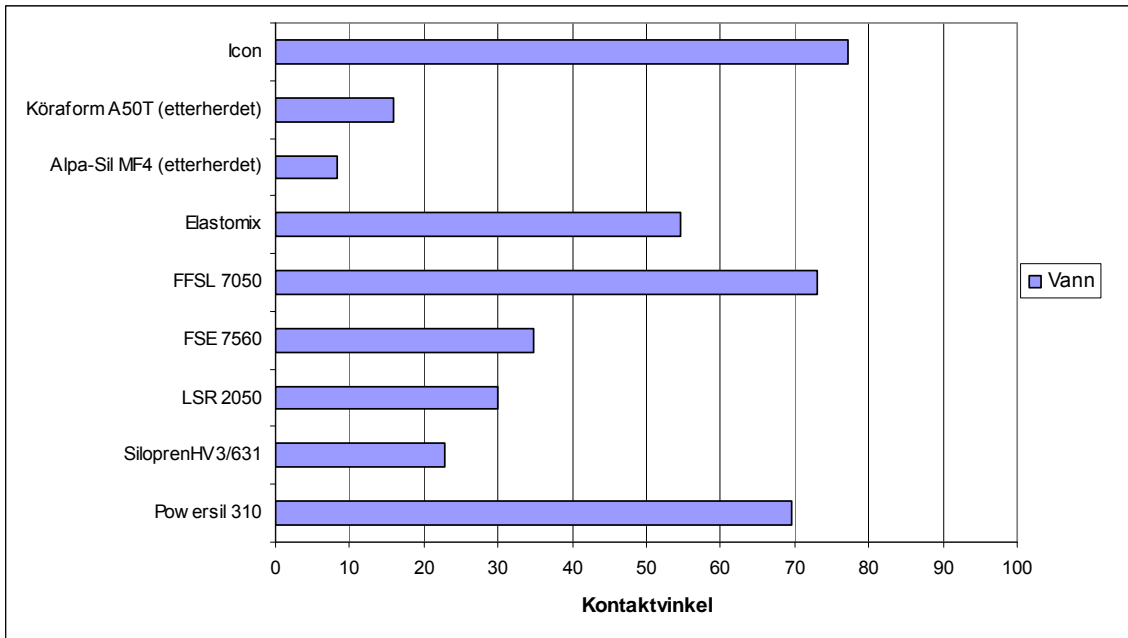


Figur 20: Kontaktvinkelmålinger foretatt samme dag som plasmabehandlingen med betingelse P3 ble utført.

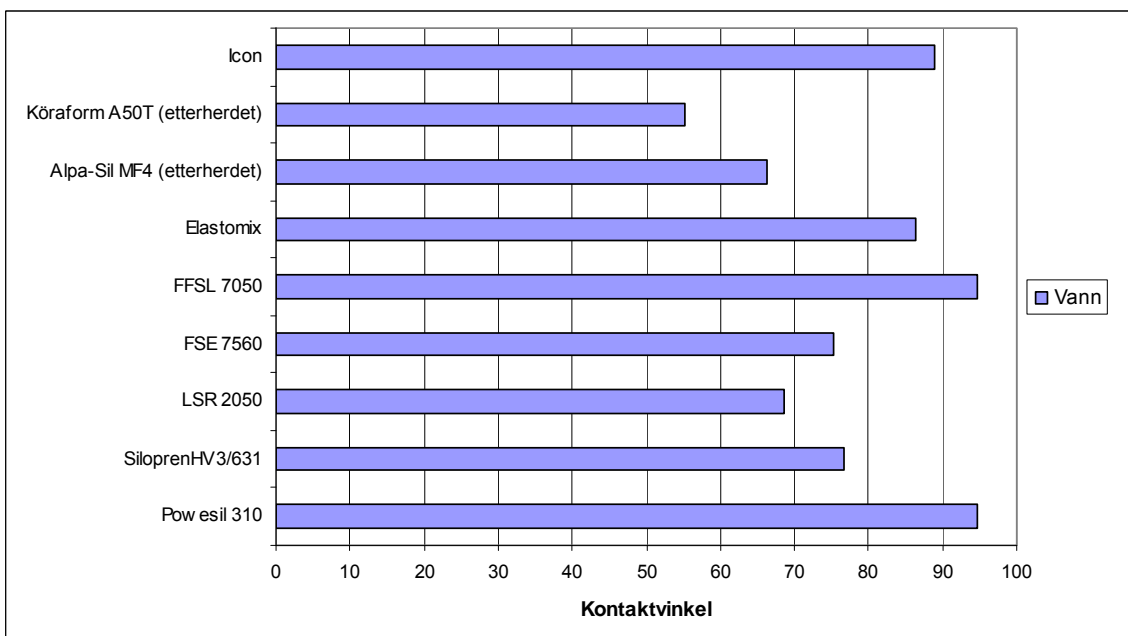


Figur 21: Kontaktvinkelmålinger foretatt dagen etter at plasmabehandling med betingelse P3 ble utført.

I figur 22 og 23 vises resultatene fra kontaktvinkelmålingene med vann og dijdmetan for behandlingsmetoden P4. Målingene som er vist i figur 22 ble gjort samme dag som plasmabehandlingen ble utført, mens målingene som er vist i figur 23 ble gjort dagen etter at plasmabehandlingen ble utført.

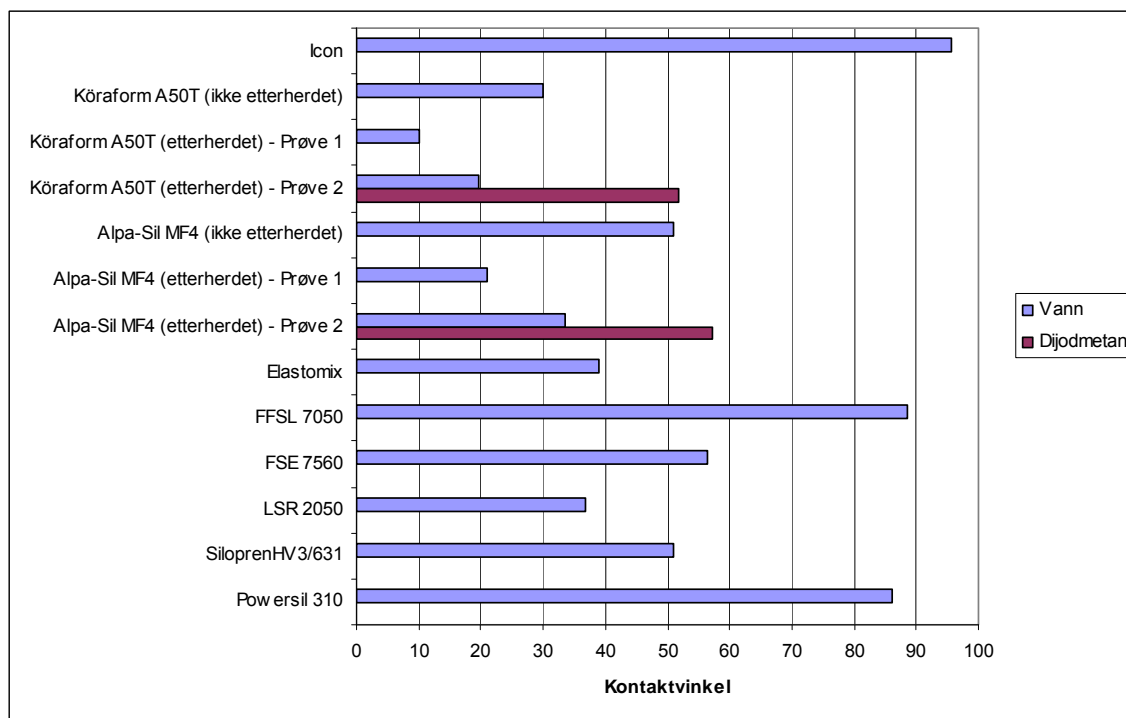


Figur 22: Kontaktvinkelmålinger foretatt samme dag som plasmabehandlingen med betingelse P4 ble utført.

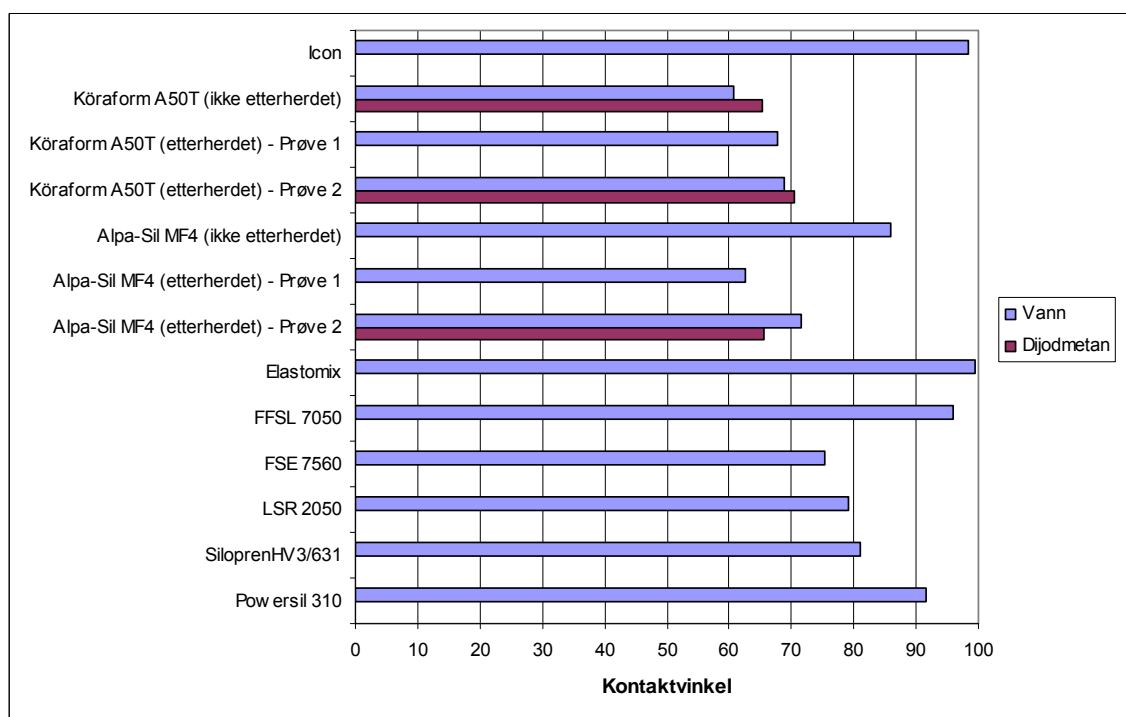


Figur 23: Kontaktvinkelmålinger foretatt dagen etter at plasmabehandling med betingelse P4 ble utført.

I figur 24 og 25 vises resultatene fra kontaktvinkelmålingene med vann og dijdometan for behandlingsmetoden P5. Målingene som er vist i figur 24 ble gjort samme dag som plasma-behandlingen ble utført, mens målingene som er vist i figur 25 ble gjort dagen etter at plasmabehandlingen ble utført.



Figur 24: Kontaktvinkelmålinger foretatt samme dag som plasmabehandlingen med betingelse P5 ble utført.



Figur 25: Kontaktvinkelmålinger foretatt dagen etter at plasmabehandling med betingelse P5 ble utført.

Ut fra figur 16 til og med figur 25 kan det ses at kontaktvinkelen er høyere dagen etter at plasmabehandlingen ble foretatt, enn samme dag. For eksempel endret kontaktvinkelen for Elastomix seg fra $39^\circ \pm 1^\circ$ til $99,4^\circ \pm 0,4^\circ$ på et døgn. En mulig årsak til dette kan være at de polare gruppene som blir dannet i forbindelse med plasmabehandlingen, i luft vil orientere seg innover i materialet. Dette er en vanlig observasjon etter plasmabehandling av plastoverflater. For å undersøke dette, ble Elastomix som hadde blitt behandlet med plasma ved betingelse P5 lagt ned i en petriskål som inneholdt rent vann. Slik ble prøven liggende i ca. 3 døgn, før prøven tatt opp av vannet. Kontaktvinkelen med vann ble umiddelbart målt til å være $78^\circ \pm 1^\circ$. Kontaktvinkelen sank altså igjen ved denne behandlingen, men kom ikke helt tilbake til startpunktet på 39° . Dette kan tyde på at i alle fall noen av de polare gruppene som dannes ved plasmabehandlingen kan reorientere seg reversibelt i overflaten.

En sammenligning av kontaktvinklene som ble målt etter plasmabehandling ved betingelsene P4 og P5, viste at kontaktvinkelene ved 200 sscm gasstrøm ofte var høyere enn ved 100 sscm gasstrøm. Dette kan muligens forklare med at det antagelig er færre ioner og/eller frie radikaler ved en gasstrøm på 200 sscm, enn ved en gasstrøm på 100 sscm fordi de reaktive ionene/radikalene føres ut igjen med gasstrømmen. Dette vil dermed også kunne medføre færre reaksjoner med luft i etterkant av plasmabehandlingen for en høyere gasstrøm, enn for en lavere gasstrøm.

Det ser ut som om etterherdet Kōraform A50T gir lavere kontaktvinkel enn Kōraform A50T som ikke er etterherdet. Det samme gjelder for Alpa-Sil MF4. Unntaket er kontaktvinklene som ble målt dagen etter plasmabehandling ved betingelsen P5 for Kōraform A50T. Da ble det målt kontaktvinkler for etterherdet Kōraform A50T som var 7- 8° høyere enn for Kōraform A50T som ikke var etterherdet. Dette viser at silikongummiens overflateegenskaper også endrer seg ved etterherding.

3.1.4 Laserbehandling

Ved høye energier pr. puls ble det raskt brent litt i overflaten, uavhengig av tiden prøven ble bestrålt. Det viste seg at laserlyset var inhomogent og dette kunne observeres ved at lyset brant prøvene ujevnt i overflaten. Brennmekene var av ulik farge og dybde og variasjonene kunne også observeres ved at høyre og venstre kontaktvinkel avvike en del, samt ved optisk mikroskopi. Den ujevne bestrålingen gjorde det vanskelig å måle kontaktvinklene på de behandlede prøvene nøyaktig, slik at usikkerheten i målingene antagelig er store. Inhomogenitet vil også antagelig vanskeliggjøre reproduserbarheten.

Det ble noe overraskende observert at laserbehandlingen ikke hadde særlig stor effekt på kontaktvinkelen. Kontaktvinkelen ble maksimalt redusert med noen få grader, selv om prøven var tydelig degradert i overflaten. Kontaktvinklene ble derfor målt til over 90° også etter laserbehandlingen. Av og til ble det til og med observert at kontaktvinkelen økte med noen få grader. Det skal understrekes at på grunn av laserlysets inhomogenitet, og usikkerheten i målingene som dette medfører, vil det være vanskelig å trekke noen konkret konklusjon på om kontaktvinkelen faktisk endret seg i det hele tatt, når det er snakk om en endring på så få grader.

En mulig forklaring på den manglende effekten av laserbehandlingen er at bølglengden på dette laserlyset var for høy, slik at overflata ikke ble oksidert men i større grad nedbrutt (pyrolysert). Silisiumdioksid kan ha blitt dannet mer ved pyrolyse enn oksidasjon, og dette silisiumoksidet på overflaten beskyttet antagelig mot videre degradering. (Se bilag). Dette er jo en fordel når det er snakk om beskyttelse i rakettmotorer, men den manglede effekten på kontaktvinkelen er litt overraskende (silika er hydrofilt). Dette resultatet føyer seg imidlertid inn i samme gate som resultatene fra behandling med sterk syre, der også overflaten ble sterkt nedbrutt uten at dette hadde særlig effekt på kontaktvinkelen til vann. Det kan spekuleres i at den frigjorte silikaen er dekket med et tynt lag organisk materiale, og/eller at det ikke er ren silika som blir dannet.

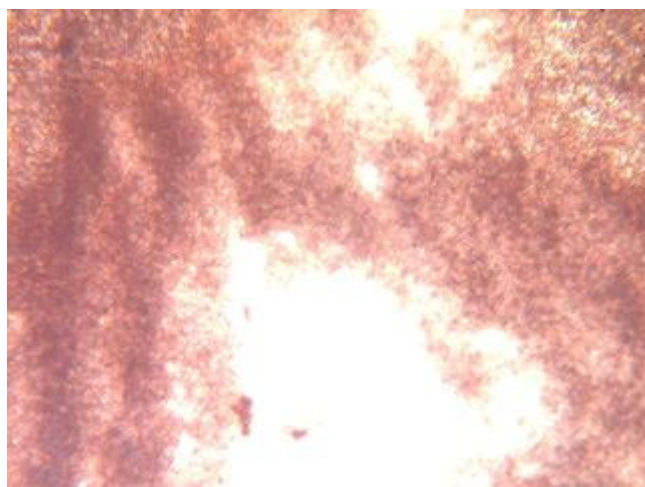
Inhomogeniteten til laserlyset kan trolig bli et problem dersom laserbehandling tenkes å bli brukt industrielt, i og med at mest sannsynlig vil området der laserlys gir overflatemodifisering være meget snevert[16].

Enkelte typiske resultater fra laserbehandlingen er vist i tabell 10.

Tabell 10: Utvalgte resultater fra laserbehandlingen.

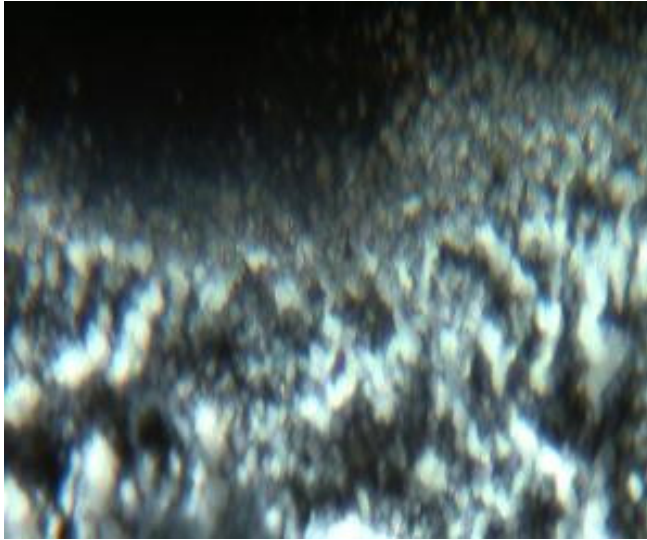
Betegnelse	Effekt [mW]	Tid [s]	Θ Ubehandlet [°]	Θ etter laserbehandling [°]
ICON	500	60	110,4 ± 0,3	103,7 ± 0,9
ICON	58	120	110,4 ± 0,3	112,8 ± 0,6
Köraform A50T (ikke utbakt)	1320	30	111,1 ± 0,6	108,4 ± 0,3
Köraform A50T (ikke utbakt)	140	60	111,1 ± 0,6	118,6 ± 0,3

Bilde 1 viser et mikroskopibilde av ICON etter laserbehandling. ICON hadde da blitt behandlet med laserlys med energi mellom 130 og 133 mJ/puls i 10 minutter.



Bilde 1: ICON etter behandling med laser med energi mellom 130 og 133 mJ/puls i 10 minutter.

Bilde 2 viser et mikroskopibilde av K raform A50T etter laserbehandling. Silikongummien hadde da blitt behandlet med laserlys med energi mellom 128 og 131 mJ/puls i 60 sekunder.



Bilde 2: K raform A50T etter behandling med laser med energi mellom 128 og 131 mJ/puls i 60 sekunder.

Bilde 3 og 4 viser to mikroskopibilder av K raform A50T etter behandling med laserlys med energi 132 mJ/puls i 30 sekunder.



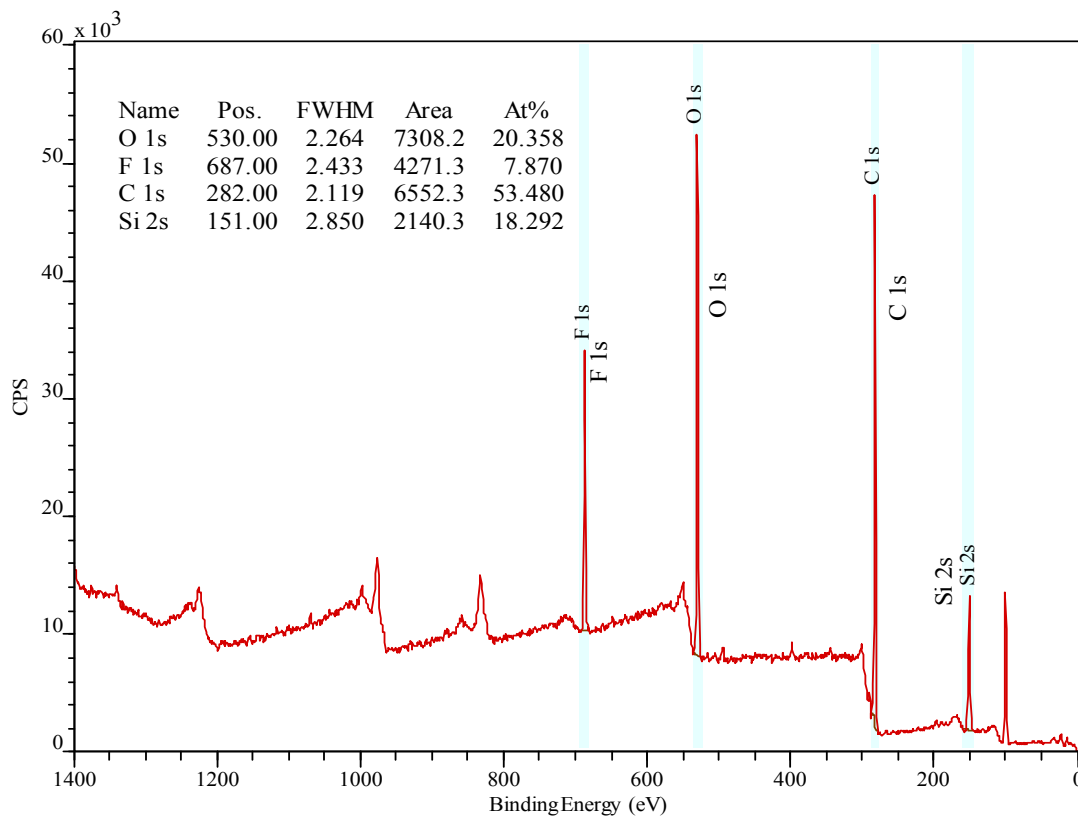
Bilde 3: K raform A50T etter behandling med laser med energi 132 mJ/puls i 30 sekunder. 100 ganger forst rrrelse ble benyttet.



Bilde 4: K raform A50T etter behandling med laser med energi 132 mJ/puls i 30 sekunder.

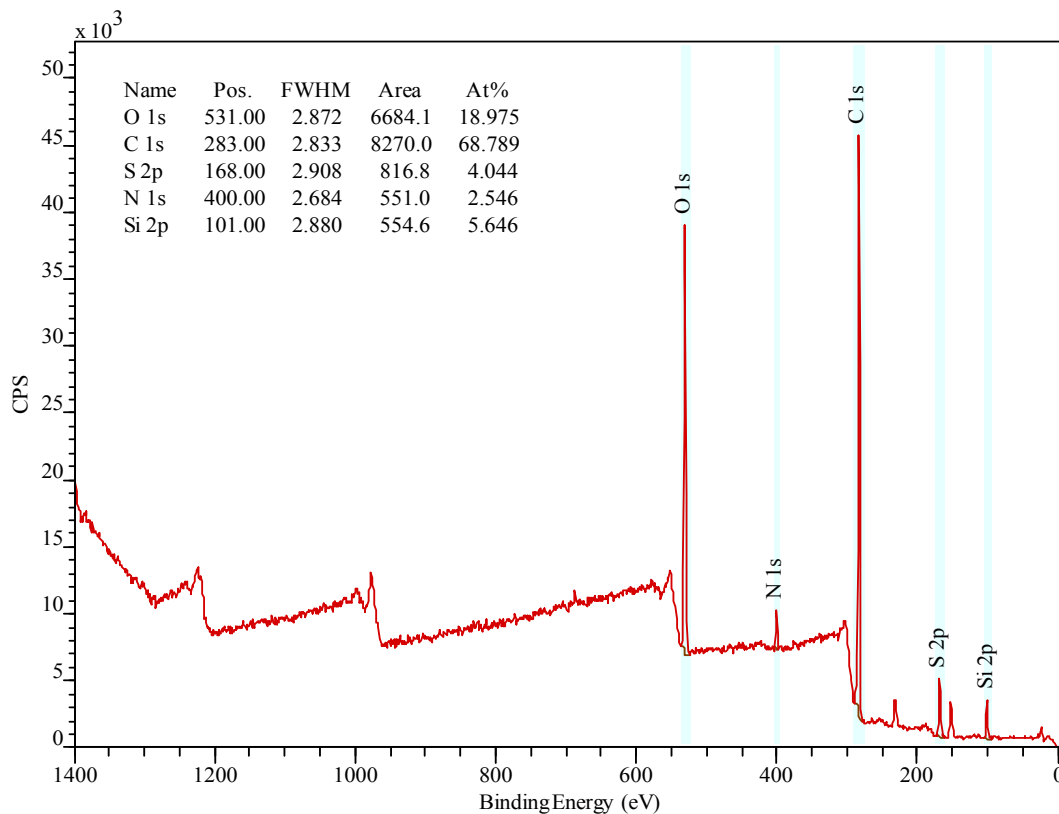
3.2 XPS-analyse

I det følgende er vist oversiktsspektre (survey) over de prøvene som ble analysert med XPS. Det ble også opptatt detaljspektre av hovedtoppene (C, O, Si, F), men disse er ikke brukt i denne rapporten. Detaljspektrene kan benyttes til å analysere i hva slags tilstand de ulike grunnstoffene befinner seg (en kan for eksempel skille mellom karbokysyl, karbonyl og alkohol-grupper for oksygen).



Figur 26: XPS-spektreret til PM-003, ubehandlet.

Figur 26 viser XPS-spektret til PM-003 før behandling. I denne figuren er også toppene merket med de respektive grunnstoffer, hvilket orbital som er representert, samt at kvantifiseringstabellen er vist i figuren. Vi ser at i tillegg til de vanlige toppene for karbon og oksygen ser vi også silisium og fluor (det er to topper for Si, hhv. fra 2s og 2p-orbitalene). Toppene til venstre for fluor er s.k. Auger-topper som skriver seg fra sekundære spredningseffekter og representerer de samme grunnstoffene. I en ren silikonpolymer med formelen $\text{SiO}(\text{CH}_3)_2$ forventes 50At% C, og 25At% Si og O (H detekteres ikke). Vi ser at i PM-003 er det en tanke mer C og litt mindre O og Si en dette, i tillegg er det 8% F. Det betyr at dette er en delvis fluorert polymer der for eksempel noe metyl er erstattet med trifluorpropyl ($\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_3$). Kvantifiseringen er ikke så nøyaktig at en kan regne ut eksakt hvor mange CH_3 -grupper som er substituert, men det er under halvparten. Etter syrebehandling av denne polymeren har fluorgruppene i overflaten forsvunnet, som vist i figur 27.

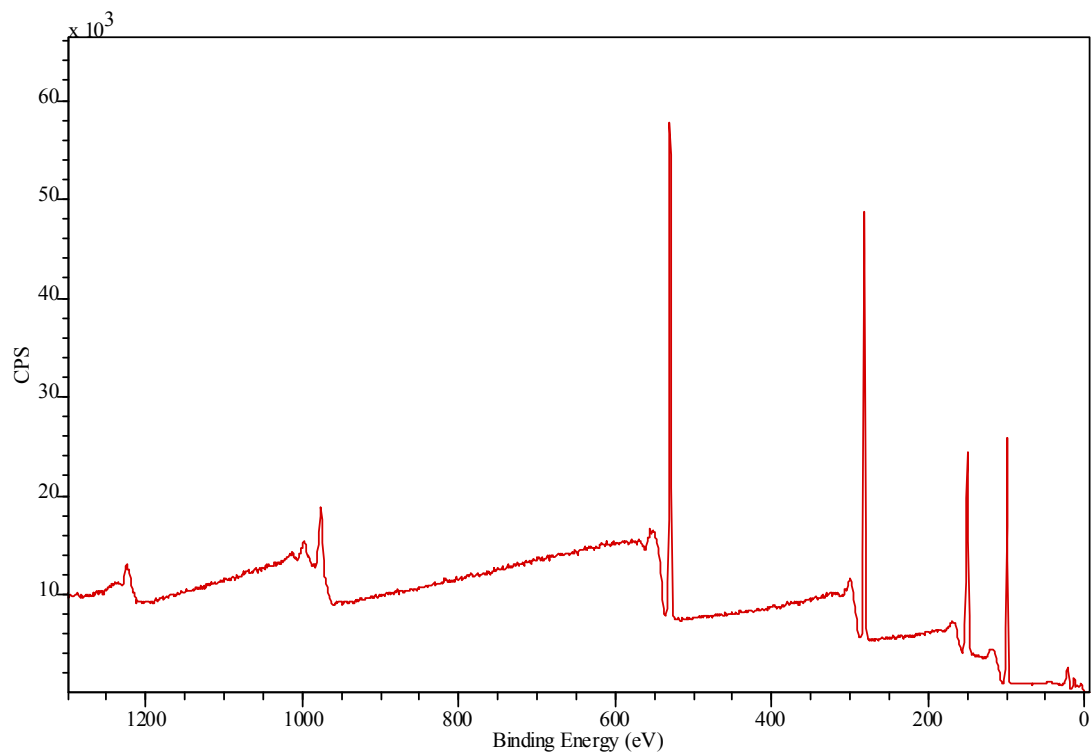


Figur 27: XPS-spektreret til PM-003 etter syrebehandling.

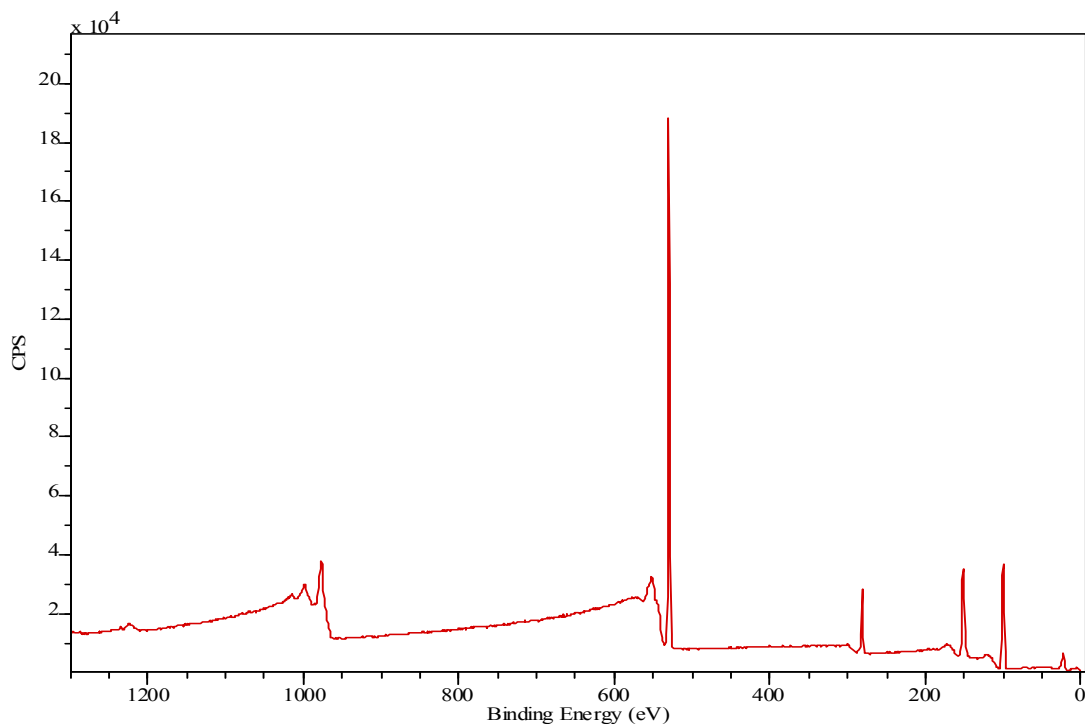
I tillegg til dette har karbontoppen blitt dominerende, samt at det er igjen ganske mye oksygen (men prosentvis mindre enn i ubehandlet prøve). Imidlertid har mengde silisium i overflaten sunket kraftig og det har dukket opp svovel og nitrogen. Svovelet skriver seg nok fra svovelsyren, men det er ikke brukt nitrogenholdig syre. Dette kan tolkes dit hen at gummien inneholder mye carbon black (den er sort), som lett lar seg sulfonere, samt nitrogenholdige tilsatsstoffer (Aramidfiber?). Den inneholder imidlertid sannsynligvis ikke silika. Ved syrebehandlingen blir silikongummen oppløst, og vi sitter igjen med karbon, oksidert karbon samt fiber (delvis nedbrutt?). Dette var den eneste gummitypen som gav lave kontaktvinkler etter syrebehandling,

så det er tydelig at det ikke er silikonpolymeren selv som er årsaken til dette, men heller tilsatsstoffene.

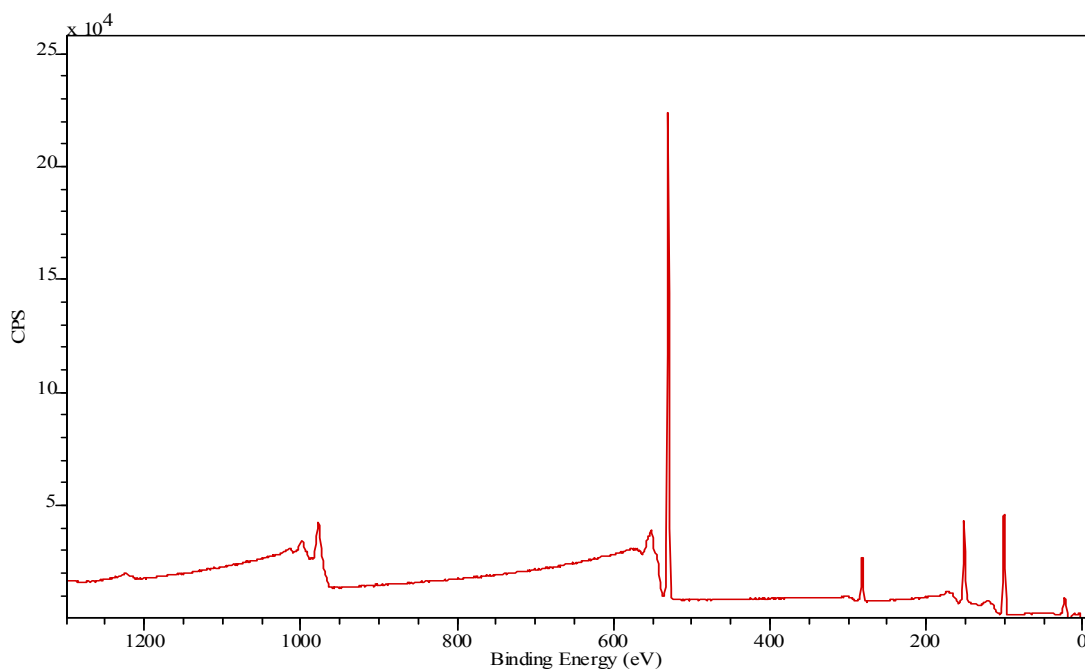
I figur 28 vises XPS-spekteret til ren, ubehandlet Alpa-Sil MF4 og i figur 29 er tilsvarende spekter etter behandling med plasma ved betingelse P4. I figur 30 vises XPS-spekteret til samme polymer som har blitt behandlet med plasma ved betingelse P5.



Figur 28: XPS-spekteret til ren, ubehandlet Alpa-Sil MF4.



Figur 29: XPS- spekteret til Alpa-Sil MF4, behandlet med plasma ved betingelse P4.



Figur 30: XPS- spekteret til Alpa-Sil MF4, behandlet med plasma ved betingelse P5.

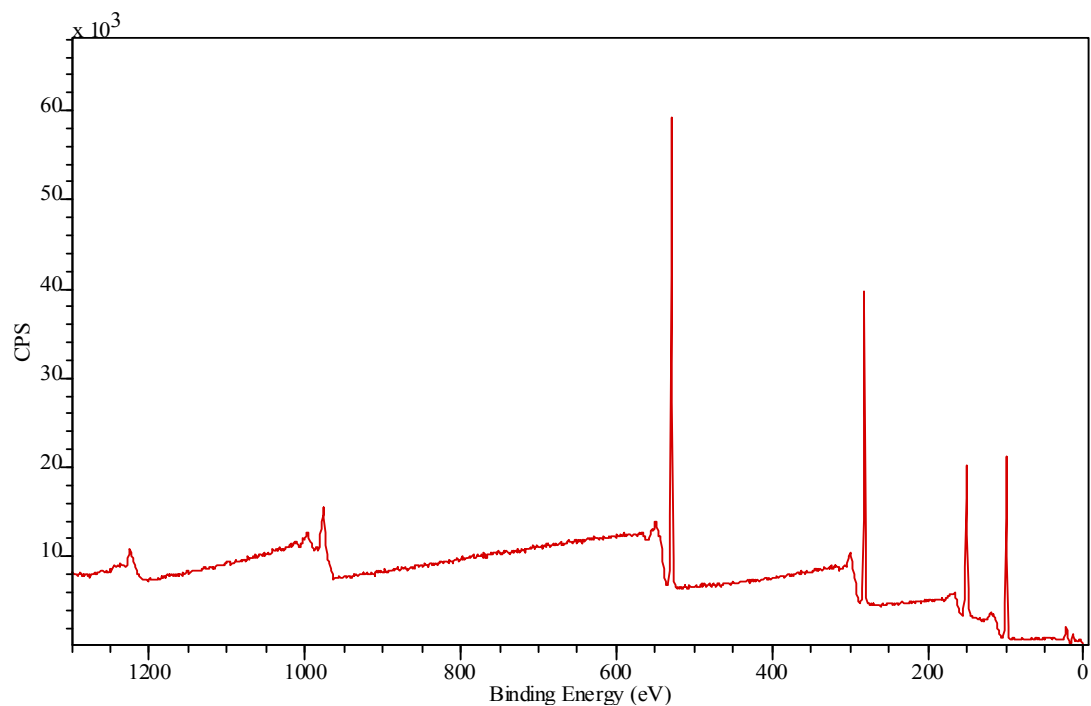
I disse figurene er ikke toppene tekstet, men ved å sammenligne med figur 26 ser vi at denne polymeren bare inneholder karbon, oksygen og silisium, både før og etter plasmabehandling. Plasmabehandling endrer imidlertid forholdene mellom disse gruppene dramatisk. Kvantifisering av disse spektrene er vist i tabell 11.

Tabell 11: Atomprosjenter for Alpa-Sil MF4.

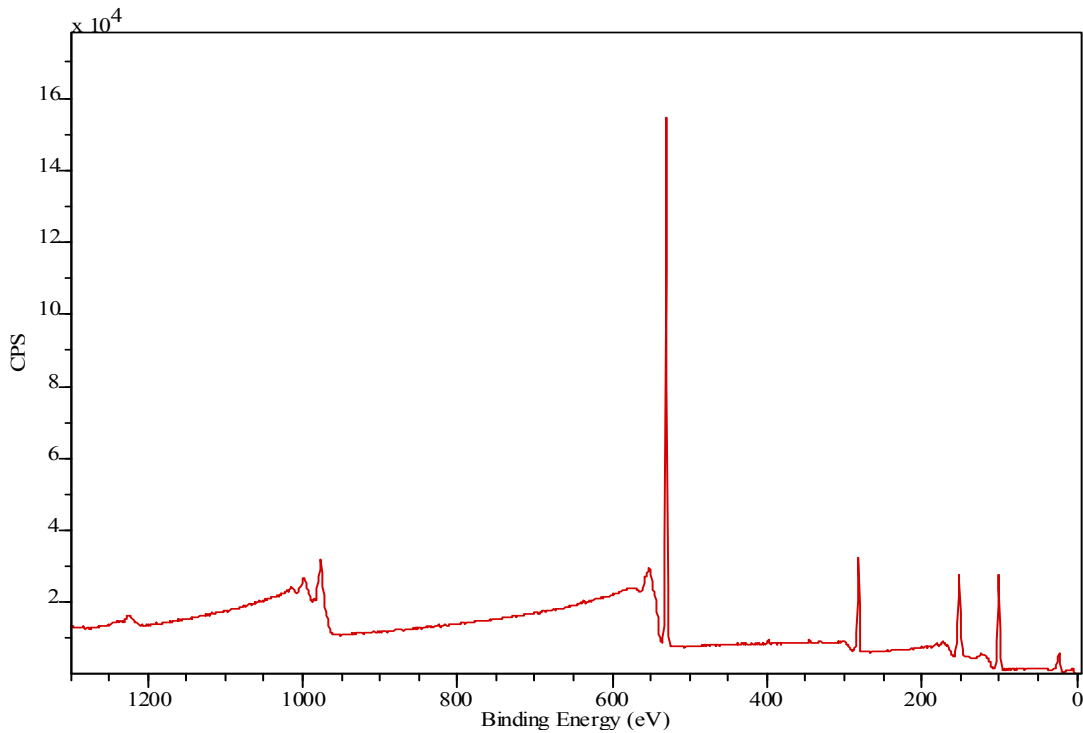
Behandlingsmetode	O [At%]	C [At%]	Si [At%]
Ubehandlet	26	49	25
Plasma P4	53	19	28
Plasma P5	54	15	31

Fra denne tabellen kan det ses at innholdet av både oksygen og silisium har økt relativt til karboninnholdet. I den ubehandlede prøven er innholdet ganske eksakt lik det teoretiske for en silikonpolymer med 50% C, og 25% Si og 25% O. Etter behandlingen øker oksygeninnholdet mest, på bekostning av karbon, mens silisiuminnholdet ikke øker så mye. Dette tyder på en sterk oksidasjon i overflaten; ikke bare har CH_3 - grupper blitt oksidert til $\text{CO}_x(\text{H}_y)$ (x og y avhenging av type gruppe), men det må her ha blitt dannet flere Si-O-bindinger (ellers ville mengde Si synke og ikke øke). Muligens kan det til og med ha blitt dannet SiO_2 . Vi ser også at innholdet av oksygen og silisium økte litt med økende gasstrøm under plasmabehandlingen. Det er tydelig at oksidasjonen da her gått enda lengre.

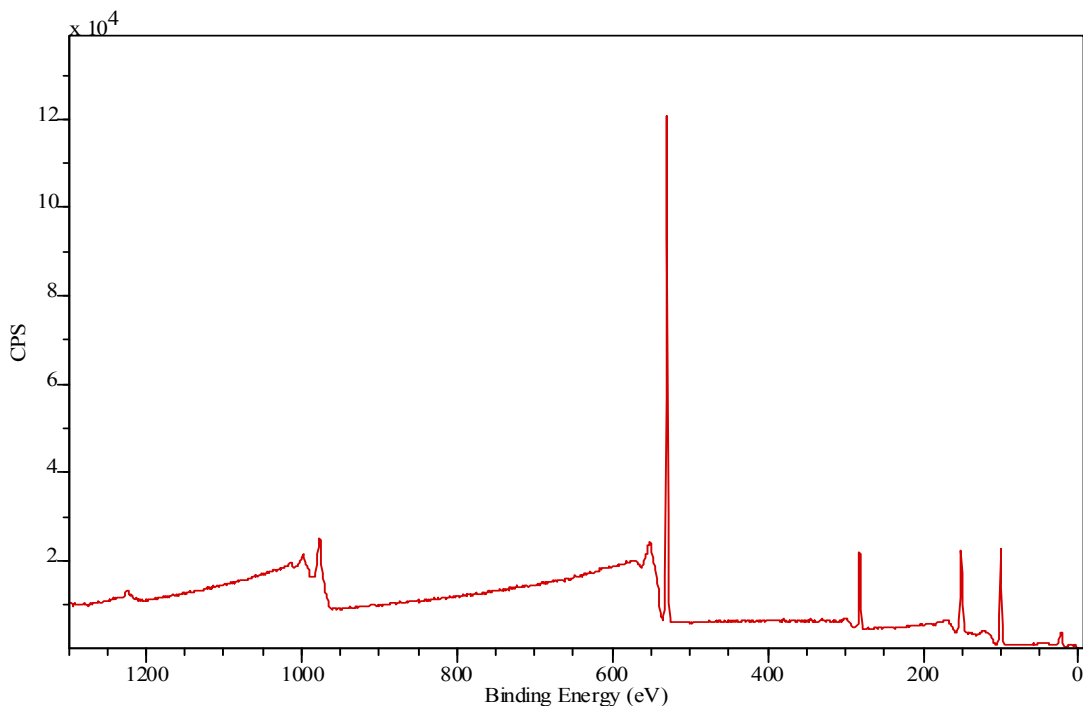
I figur 31 vises XPS-spekteret til ren, ubehandlet Kōraform A50T og figur 32 det tilsvarende spekteret etter behandling med plasma ved betingelse P4. I figur 33 vises spekteret etter behandling ved betingelse P5.



Figur 31: XPS-spekteret til ren, ubehandlet Kōraform A50T.



Figur 32: XPS-spekteret til Köraform A50 T, behandlet med plasma ved betingelse P4.



Figur 33: XPS- spekteret til Köraform A50T, behandlet med plasma ved betingelse P5.

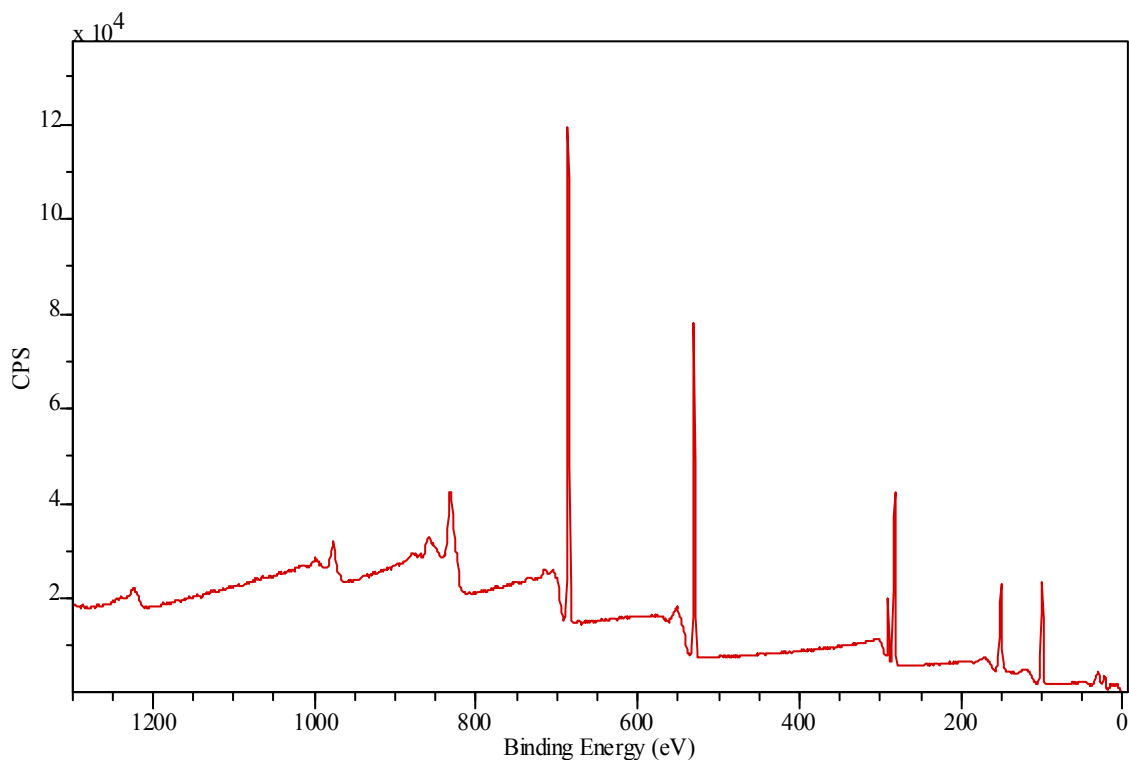
Kvantifiseringen av disse spektrene er vist i tabell 12. Fra denne ser vi at innholdet av både oksygen og silisium har økt relativt til karbon. For denne polymeren var det mindre effekt av å øke gasstrømmen i plasmakammeret, dvs. mindre forskjell mellom betingelse P4 i forhold til P5. (Det kan være et spørsmål om denne forskjellen i det hele er signifikant). Ved å sammenligne

med tabell 11 ser vi at effekten av plasmabehandling av K raform A50T er mindre enn av Alpa-sil MF4. Begge disse produktene kommer fra samme leverandør (Alpina), men K raform A50T inneholder både carbon black (ca 1%) og silika (20% fumed silica) i tillegg. Det ser ut til at dette kan føre til litt lavere oksidasjonsgrad uten at det har veldig stor betydning.

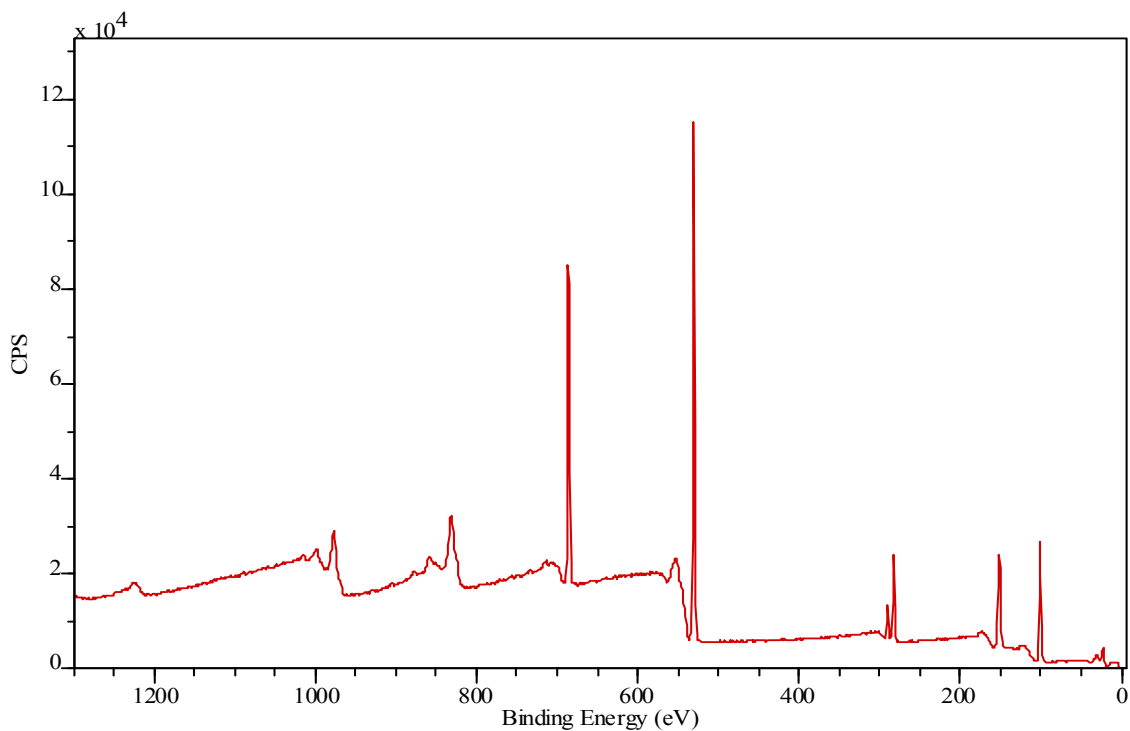
Tabell 12: Atomprosent for K raform A50T.

Behandlingsmetode	O [At%]	C [At%]	Si [At%]
Ubehandlet	26	51	23
Plasma P4	50	23	27
Plasma P5	51	21	27

FFSL er fullt fluorerte polymerer basert på fluorometylpolymerer. I figur 34 vises XPS-spekteret til ren, ubehandlet FFSL 7050 og i figur 35 er det tilsvarende XPS-spekteret etter behandling med plasma ved betingelse P5. I disse spektrene er fluor ved 686 eV veldig tydelig, i tillegg til de vanlige, oksygen, karbon og silisium. Etter plasmabehandlingen ser vi at først og fremst karbon og fluor-toppene har blitt mindre mens oksygen har økt. Si har ikke endret seg så mye. Kvantifisering av disse spektrene er vist i tabell 13.



Figur 34: XPS-spekteret til ren, ubehandlet FFSL 7050.

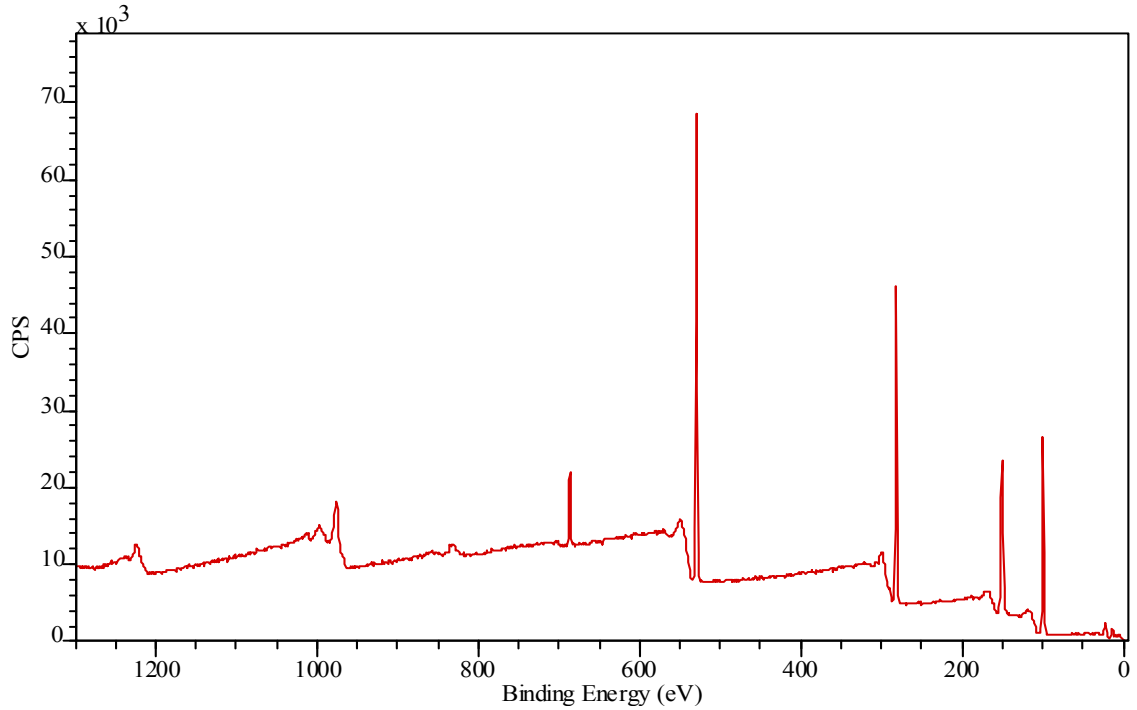


Figur 35: XPS- spekteret til FFSL 7050, behandlet med plasma ved betingelse P5.

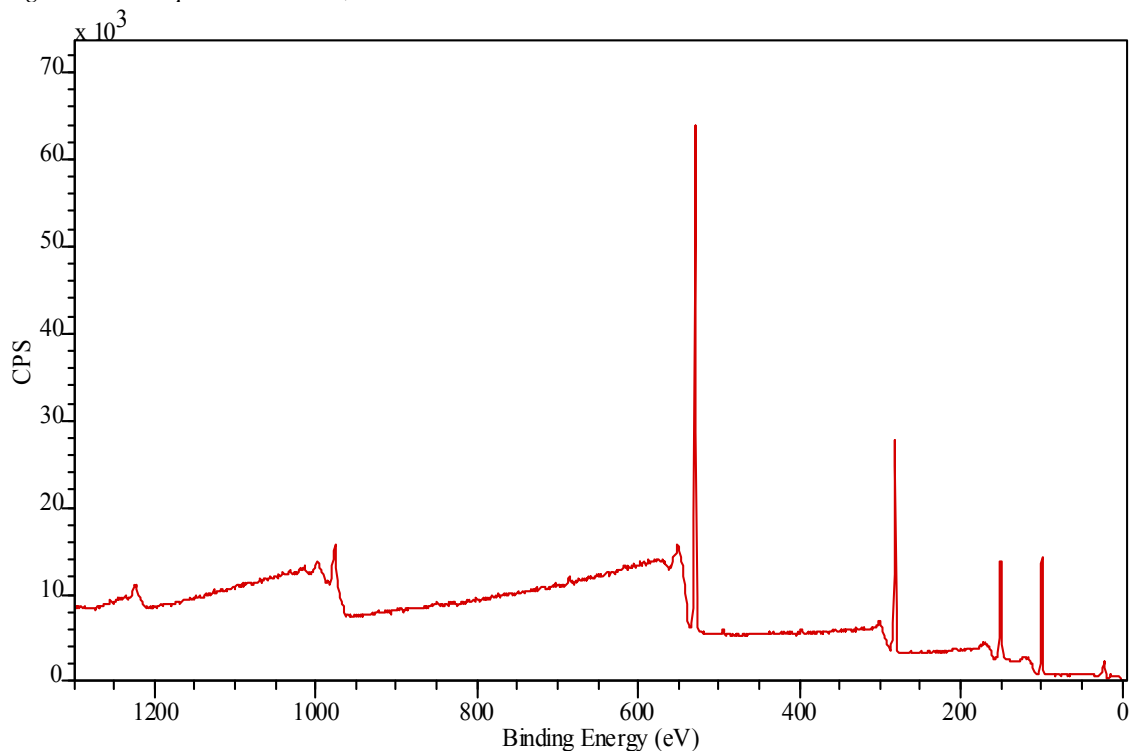
Tabell 13: Atomprosenten for FFSL 7050.

Behandlingsmetode	F [At%]	O [At%]	C [At%]	Si [At%]
Ubehandlet	27	18	39	16
Plasma P5	20	36	24	20

Fra tabell 13 kan det ses at innholdet av både oksygen og silisium har økt relativt til karbon ved plasmabehandling av FFSL 7050, mens innholdet av fluor har sunket. Dersom den ubehandlede prøven skulle ha bruttoformelen $\text{SiO}(\text{CF}_3)_2$ skulle en forvente mye mer fluor (60At%), derfor består trolig polymeren av en kombinasjon av CF_3 - og CH_3 -grupper. Etter plasmabehandlingen forsvinner ikke alle fluorgruppene slik som i PM-003, og O øker ikke så mye, men også Si øker litt, noe som tyder på at en del CF_3 -grupper har blitt oksidert.

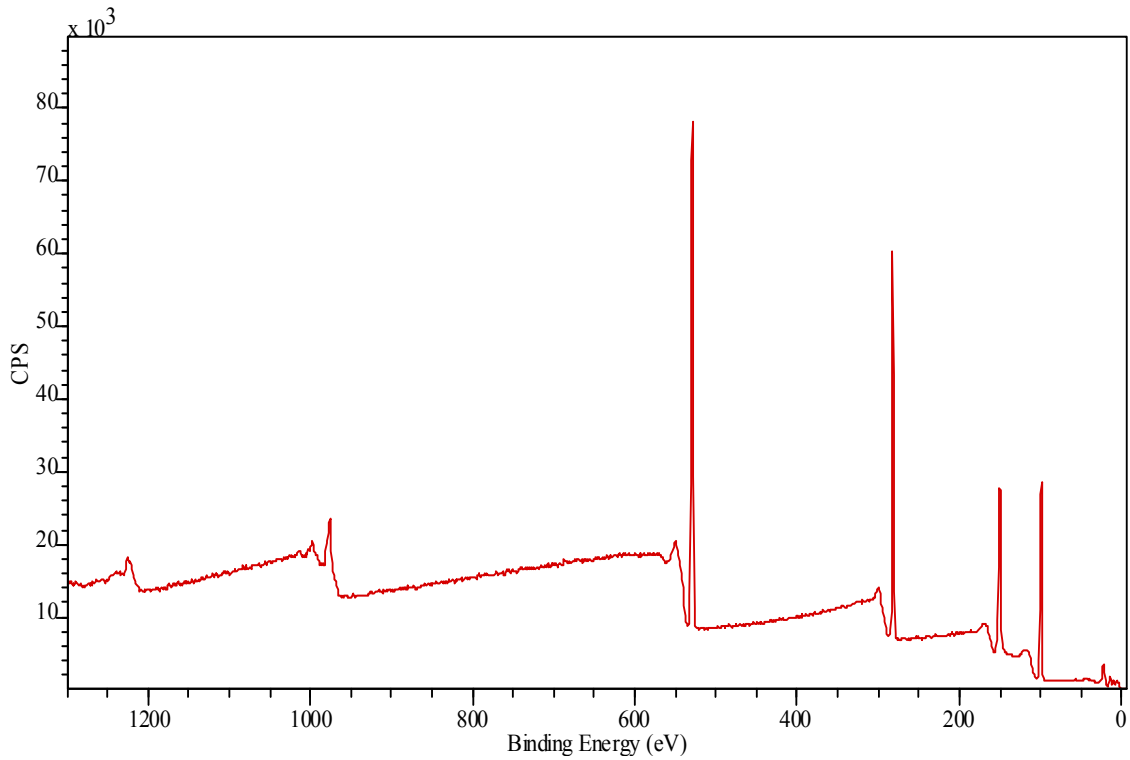


Figur 36: XPS-spektreret til ren, ubehandlet ICON.

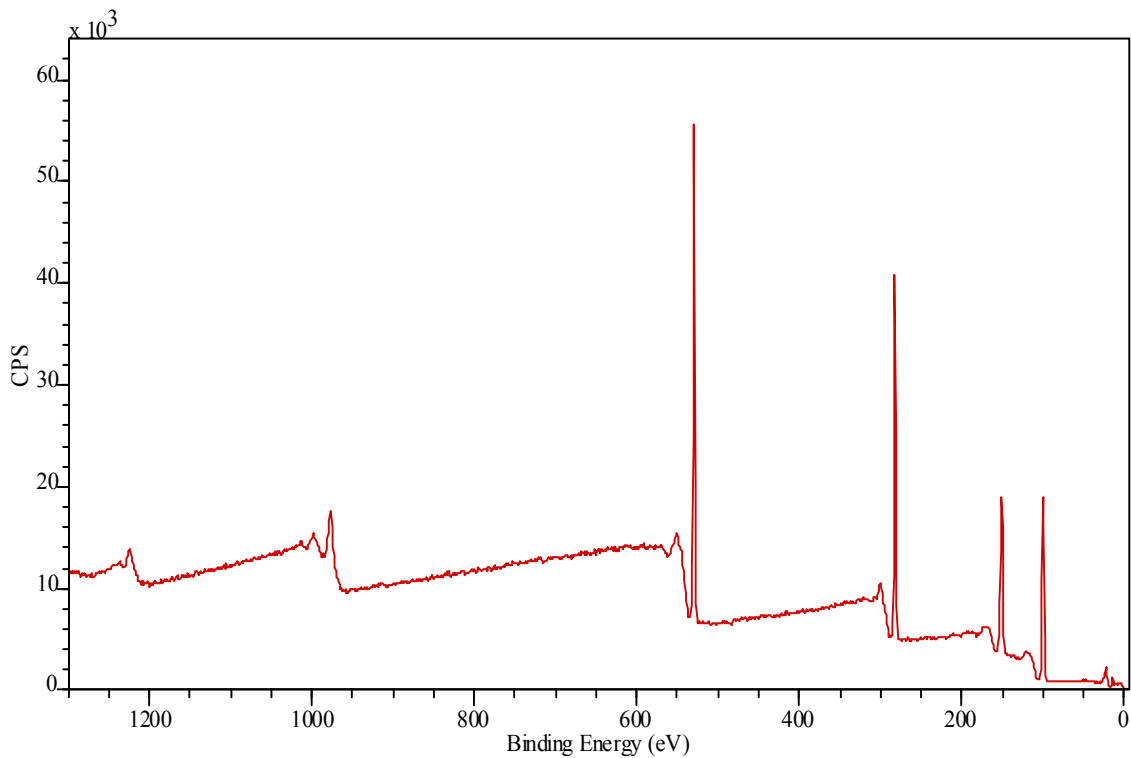


Figur 37: XPS- spekteret til ICON, behandlet med plasma ved betingelse P4.

I figur 36 vises XPS-spekteret til ren, ubehandlet ICON og i figur 37 vises spekteret etter behandling med plasma ved betingelse P4. Også i dette produktet kan en se små mengder av fluor, som nesten forsvinner etter plasmabehandling; samtidig øker mengde oksygen i overflaten sterkt.



Figur 38: XPS-spekteret til laserbehandlet ICON, sort område.



Figur 39: XPS-spekteret til laserbehandlet ICON, hvitt området.

I figur 38 og 39 vises XPS-spekterene til ICON som har blitt behandlet med laser. Det ble under laserbehandlingen dannet et sort brennmerke som inneholdt hvite områder. Figur 38 viser spekteret til det sorte området, mens figur 39 viser spekteret til de hvite.

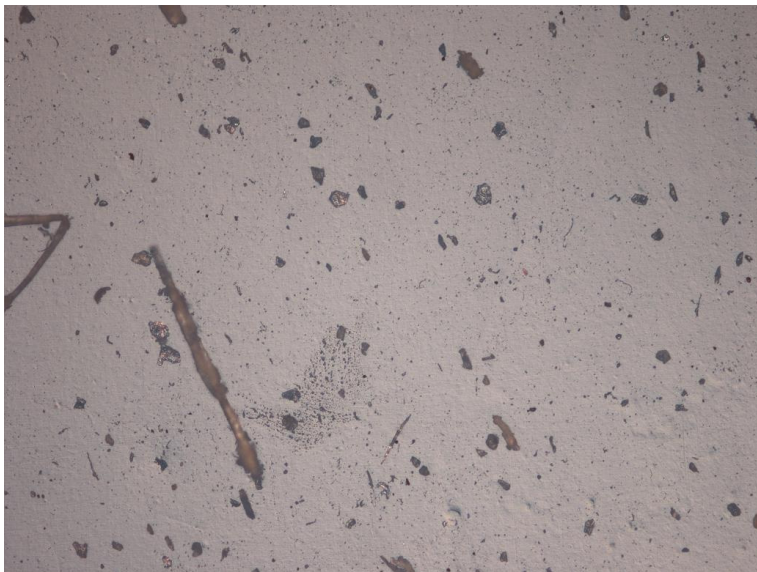
Tabell 14: Atomprosent for ICON.

Behandlingsmetode	F [At%]	O [At%]	C [At%]	Si [At%]
Ubehandlet	4	24	50	23
Laser (sort område)	0	27	48	25
Laser (hvitt område)	0	28	48	24
Plasma P4	1	36	42	22

Kvantifisering av disse spektrene til ICON er vist i tabell 14. Dette viser at det er svært liten forskjell på de sorte og hvite områdene på laserbehandlet ICON. Laserbehandlingen førte til at innholdet av både oksygen og silisium økte relativt til karbon. Etter laserbehandlingen er det ikke noe fluor igjen på overflaten, mens det etter plasmabehandlingen så vidt er detekterbare mengder. Det er interessant å merke seg at laserbehandlingen gir en liten økning av oksygen og silisium, noe som tyder på at det er dannet SiO_2 i overflaten. Dette er sannsynligvis de observerte "brente" områdene. I plasmabehandlingen derimot, øker innholdet av oksygen mer, mens mengde Si avtar veldig lite. Det betyr at det i dette tilfelle i større grad er karbongrupperne som er oksiderte og at ikke prøven er "brent" på samme måte som med laser. Plasma og laser virker altså på ulike måter, og en forklaring kan være at bølglengden på laserlyset er for høy til å gi god oksidasjon i stedet for nedbrytning. Laserlyset gir i større grad pyrolyse.

3.3 Øvrige observasjoner

Silikongummi B: I motsetning til de fleste andre gummiene ble det observert at denne ikke var identisk på begge sider. Dette kunne se ut til å komme av hvordan den var støpt. Siden den ene siden så langt mer jevn ut enn den andre ble denne siden foretrukket for målinger. Bilde 5 og bilde 6 viser mikroskopibilder av henholdsvis glatt og ru side til silikonummi B.



Bilde 5: Silikongummi B, glatt side. Uvasket, men forskjellen kommer likevel tydelig fram.

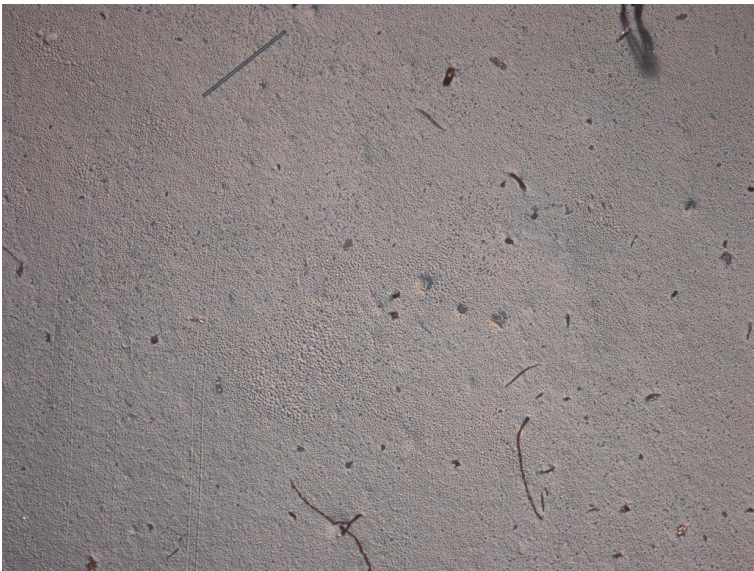


Bilde 6: Silikongummi B, ru side.

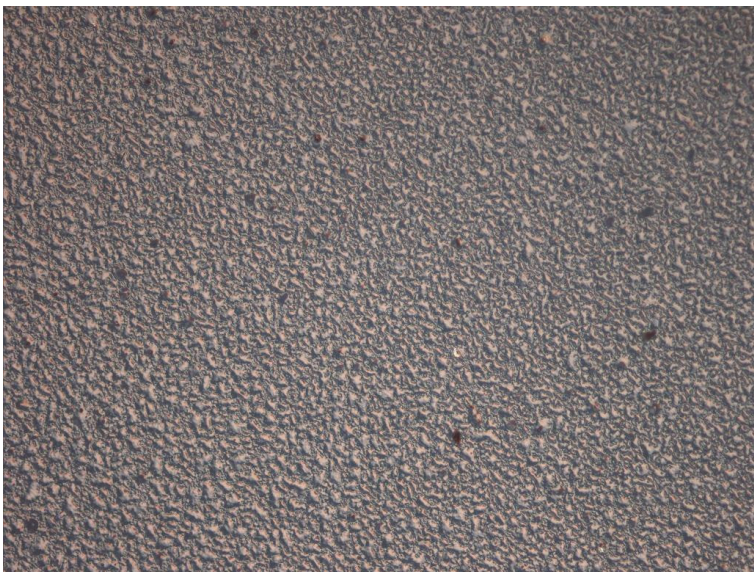
Dette var også en av de prøvene som tålte varme best. Selv ved de høyeste temperaturene i forsøket ble prøvene bare en tanke mer mekanisk svake og noe mer sprø. I bildene 7-11 er temperaturutviklingen for silikonummi B vist.



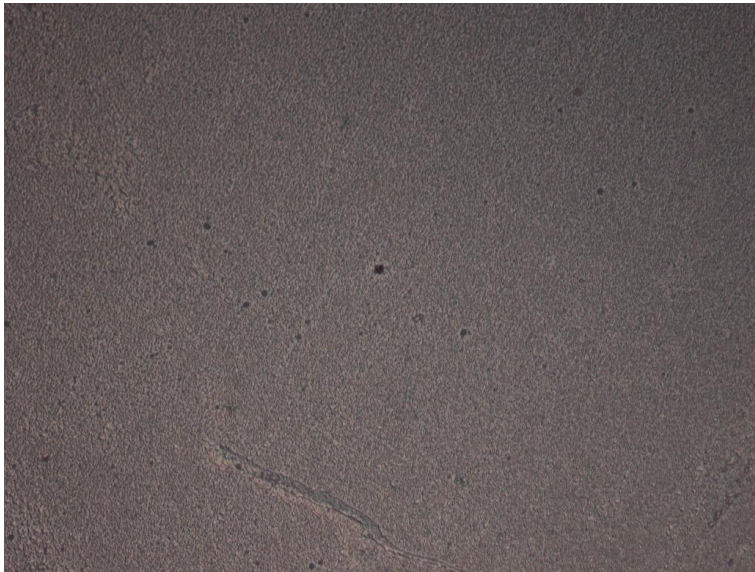
Bilde 7: B2, varmebehandlet ved 210 °C i 3 døgn.



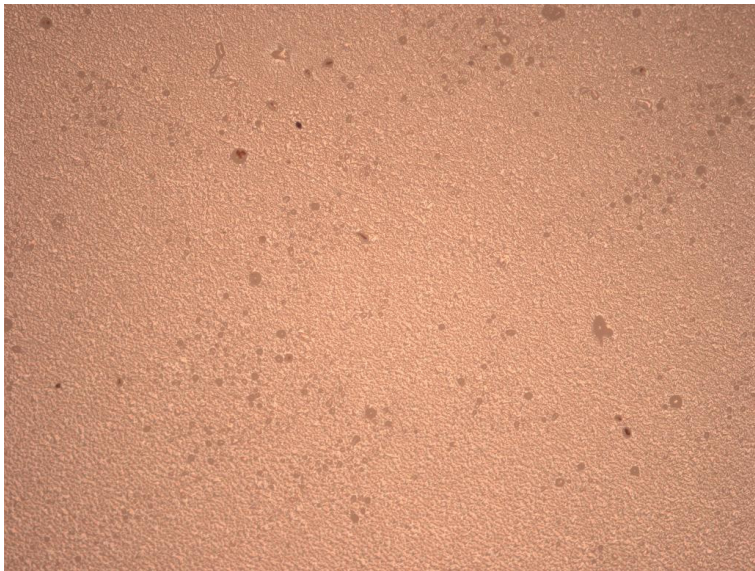
Bilde 8: B3, varmebehandlet ved 230 °C i 3 døgn.



Bilde 9: B4, varmebehandlet ved 250 °C i 3 døgn.



Bilde 10: B5, varmebehandlet ved 270 °C i 3 døgn.

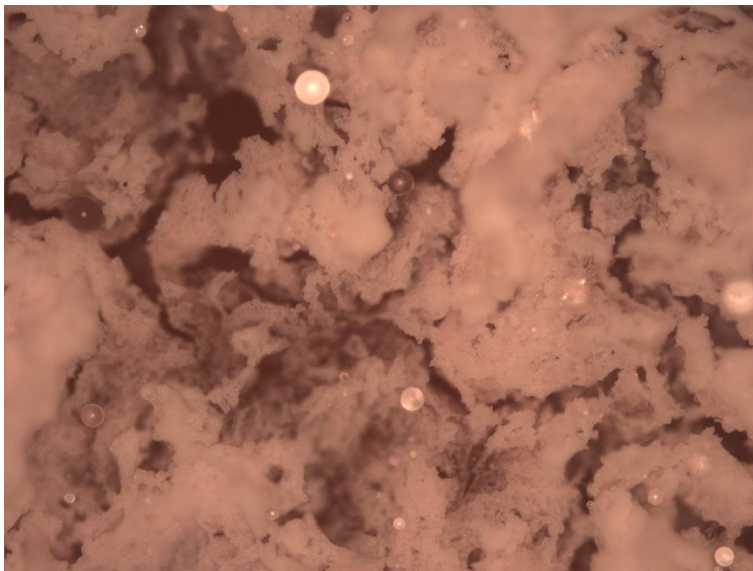


Bilde 11: B6, varmebehandlet ved 290 °C i 3 døgn.

Silikongummi R: Denne gummi reagerer relativt likt på behandling som silikongummi B. Forskjellen var først og fremst synlig ved varmebehandling hvor R ble ødelagt ved 250 °C. Silikongummi R er også representativ for hvordan de fleste gummiene reagerer på konsentrerte syrer. Den ble hvit, saltaktig og oppsprukket i overflaten, som også flasket av ved berøring. Det er tydelig at syrebehandling bryter ned polymeren, men det er usikkert i hvor stor grad den blir nedbrutt. Bilde 12 viser et mikroskopibilde av ubehandlet silikongummi R og bilde 13 viser samme produkt etter 15 minutter i krom-svovelsyre.



Bilde 12: Silikongummi R, ubehandlet.

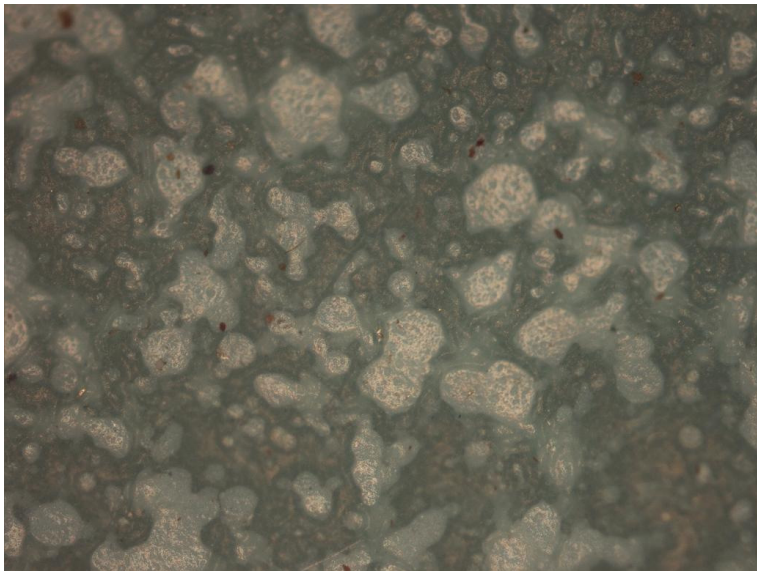


Bilde 13: Silikongummi R etter 15 minutter i krom-svovelsyre.

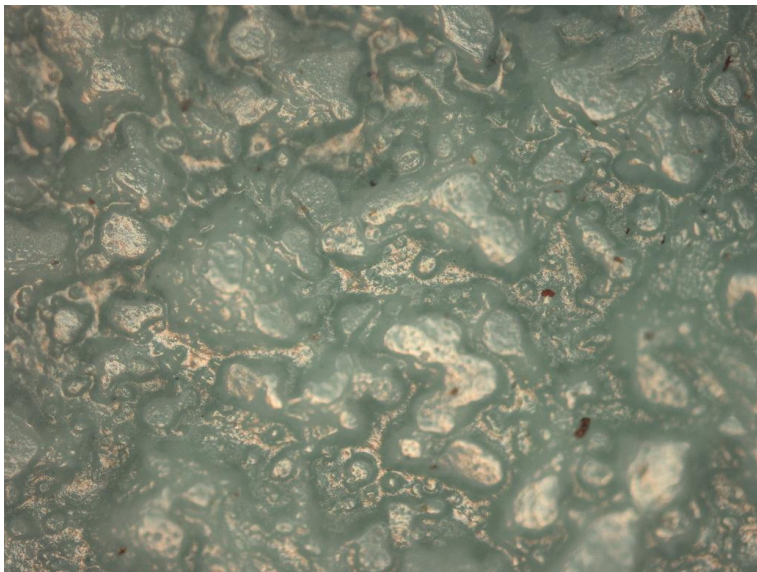
Silikongummi G: Denne silikongummien var den som tålte varmebehandling desidert dårligst. Allerede ved 210 °C ble den ujevn og ”uttørket”. I bildene 14-16 er vist utviklingen av silikongummi G ved varmebehandling ved økende temperatur.



Bilde 14: G1a, ubehandlet.



Bilde 15: G2, varmebehandlet ved 210 °C i 3 døgn.



Bilde 16: G3, varmebehandlet ved 230 °C i 3 døgn.

Silikongummi BF: Dette var den silikongummien som best tålte varmebehandling. Utseendemessig skilte den seg fra de andre "navnløse" silikongummiene ved at den var støpt noe annerledes og mer ujevnt, noe som kan ha vært forklaringen på de som oftest svært høye kontaktvinklene.

Silikongummi K, Alpa-Sil MF4, og Köraform A50T: Generelt for de fargete silikongummiene fra Dow Corning, samt de selvstøpte, var at de var relativt myke, og lette å klippe i stykker. De reagerte også gjennomsnittlig på varme- og syrebehandling relativt til de andre silikongummiene.

Silikongummi: DC-93-104: Denne typen ble ikke testet ut i veldig høy grad når det gjaldt varmebehandling, grunnet mangel på prøvemateriale. Ved syrebehandling reagerte den relativt gjennomsnittlig. Av mekaniske egenskaper var den noe vanskeligere å klippe i enn de myke silikongummiene, men ikke like hard som PM-003 og PM-015. Dette kommer av at det er et fiberarmert materiale.

Silikongummi PM-003 og PM-015: Dette var tilsynelatende langt mer robuste materialer enn de andre silikongummiene. De var stivere, hardere og vanskeligere å klippe i enn alle de andre. Det er mulig at disse også er fiberarmerte. De var imidlertid ikke særlig varmestabile. Allerede ved 230 °C i 8 timer ble de veldig sprø og stive. Det var kun PM-003 som ble utsatt for syrebehandling, men resultatet her var meget interessant. Ikke bare holdt materialet seg utseendemessig og mekanisk intakt, men kontaktvinkelen med vann ble målt til 55°. Et liknende resultat ble ikke observert ellers i forsøkene med syre-, varme- og oksidasjonsmiddelbehandling.

3.4 Overflateenergi

Resultatene finnes kun separat i Excel-filen "måleresultater". Generelt ble usikkerheten i målingene veldig varierende og tidvis veldig stor så det ble oppfattet som lite hensiktsmessig å fremstille resultatene grafisk i denne rapporten.

3.5 Rengjøring

Etanol løste ikke opp alt av fett og fingeravtrykk, så bruk av et fettløsende løsemiddel som heksan var nødvendig. Som tidligere nevnt sveller silikongummi voldsomt i heksan så det var essensielt å la prøvene ligge en stund før målingene fant sted slik at løsemidlene fordampet. For å undersøke om denne rengjøringsteknikken kunne påvirke måleresultatene ble tre prøver lagt i etanolbad (kodet med c), og tre andre prøver ble plassert i heksanbad (kodet med d). Deretter ble disse prøvene både veid og kontaktvinklene ble målt umiddelbart etter å ha ligget nedsunket i 30 minutter. Veiingen av prøvene og målingen av kontaktvinklene ble så gjentatt dagen etter. I tabell 8 og 9 finnes en oversikt over veiinger og målte kontaktvinkler i forbindelse med undersøkelsen av svelling av silikongummi ved bruk av løsemidlene etanol og heksan.

Tabell 8: Svelling av silikongummi ved bruk av etanol.

Navn	Θ Uvasket [°]	Θ Umiddelbart etter [°]	Θ 24 timer senere [°]	Vekt før [g]	Vekt umiddelbart etter [g]	Vekt 24 timer senere [g]
B1c	108	-	114	2,78634	-	2,77291
R1c	107	-	108	3,39561	-	3,38166
G1c	-	-	-	3,99288	-	3,97418

Tabell 9: Svelling av silikongummi ved bruk av heksan.

Navn	Θ Uvasket [°]	Θ Umiddelbart etter [°]	Θ 24 timer senere [°]	Vekt før [g]	Vekt umiddelbart etter [g]	Vekt 24 timer senere [g]
BFd	-	-	-	1,693	2,44	1,65752
R1d	107	83	113	3,3837	6,23	3,36308
K1d	-	-	-	3,34913	4,52	3,32711

Siden vekten til prøvene har blitt lavere, og kontaktvinklene høyere etter at de hadde fått ligget en stund, tyder alt på at de rett og slett har blitt rengjort uten at overflaten har blitt påvirket på annen måte. Ingenting tydet på at prøvene løste seg opp. En annen detalj er at vekten til prøvene stabiliserte seg omtrent samtidig med at prøven ikke lenger luktet heksan, så dette tyder også på at heksanet fordampet. Et annet moment som kan diskuteres er om tørkepapiret som ble fuktet med løsemiddel la igjen rester av fiber som kunne påvirke resultatet. Dette ble undersøkt ved å se på prøvene i et mikroskop ved 100 gangers forstørrelse. Prøvene så her ut til å bli rene etter denne vasketeknikken.

Bilde 17 viser prøve B1a med fingeravtrykk (ru side, før vask) og bilde 18 prøve B1b (ru side, etter vask).



Bilde 17: Prøve B1a med fingeravtrykk (ru side, før vask).



Bilde 18: Prøve B1b (ru side, etter vask).

Bilde 19 og 20 viser henholdsvis prøve R1 før og etter vask.



Bilde 19: Prøve R1a (før vask).



Bilde 20: Prøve R1b (etter vask).

4 Konklusjon

Silikongummi kan overflatemodifiseres på en rekke måter, og av de metodene som har blitt undersøkt i denne rapporten viste plasmabehandling seg å være den metoden som i høyest grad reduserte kontaktvinklene mellom vann og silikongummi-overflatene. XPS viste da også at dette er resultatet av oksidasjon i overflaten under plasmabehandlingen.

Behandling med varme, syrer og oksidasjonsmiddel gav kun mindre endringer i kontaktvinklene, riktignok med ett unntak, hvor det ble dannet polare grupper i overflaten. Dette var et kompositt-produkt som inneholder både carbon black og fiber. Varmebehandling gjorde først og fremst overflaten mer ujevn, ru og vablete, uten at det så ut til at overflaten var blitt oksidert i særlig grad. Kontaktvinklene ble her ofte også høyere etter behandling, i de tilfellene de faktisk ble redusert var forskjellen kun noen få grader. Syrebehandling ødela ofte silikongummiene hvis syren var for sterk. Mye tyder her på at polymerkjedene rett og slett ble brutt opp og ødelagt. For de svakere syrene var det få endringer å spore. Hydrogen peroksid og Fentons reagens så ikke ut til å påvirke prøvene i det hele tatt, på annen måte enn å rengjøre dem.

Laserbehandling hadde heller ingen særlig effekt på kontaktvinkelen, den ble maksimalt redusert med noen få grader. Av og til ble det også observert at kontaktvinkelen økte svakt. XPS viste her at polymeren blir nedbrutt uten at det skjer noen særlig oksidasjon. Antagelig var bølgelengden til laserlyset som ble benyttet for høy til å gi oksidasjon, men førte i større grad til pyrolyse. Det kan konkluderes med at overflatemodifisering med plasmagass er mest effektiv for silikongummi, men at kjemisk behandling med sterk syre skulle kunne brukes for kompositt-produkter.

5 Litteraturreferanser

1. Meals, R.N. and F.M. Lewis, *Silicones*. 1959, London: Rinhold.
2. Kim, E.-S., et al., *Adhesion Properties and Thermal Degradation of Silicone Rubber*. J. Appl. Polymer Sci., 2007. **103**: p. 2782-2787.
3. Bruins, P.F., *Silicones Technology*. 1970, New York: John Wiley & Sons, Inc.
4. Billmeyer jr., F.W., *Textbook of Polymer Science*. Third Edition ed. 1984, New York: John Wiley & Sons, Inc.
5. Grythe, K.F. and F.K. Hansen, *Surface modification of EPDM rubber by plasma treatment*. Langmuir, 2006. **22**(14): p. 6109-6124.
6. Mirzadeh, H., M. Khorasani, and P. Sammes, *Laser surface modification of polymers a novel technique for the preparation of blood compatible materials. II. In vitro assay*. Iranian Polymer Journal, 1998. **7**(1): p. 5-13.
7. Husein, I.F., C. Chan, and P.K. Chu, *Chemical structure modification of silicone surfaces by plasma immersion ion implantation*. Journal of Materials Science Letters, 2000. **19**(21): p. 1883-1885.
8. Wroblewski, D.A., et al., *Surface modification of polymeric materials and its effect on blood compatibility*. Materials Research Society Symposium Proceedings, 1988. **110**(Biomed. Mater. Devices): p. 655-60.
9. Hsiue, G.-H., S.-D. Lee, and P.C.-T. Chang, *Surface modification of silicone rubber membrane by plasma induced graft copolymerization of artificial cornea*. Artificial Organs, 1996. **20**(11): p. 1196-1207.
10. Lee, L.-H., *Enhancement of Surface Wettability of Adhesive Rubber by Oxidation*. J. of Adhesion, 1972. **4**: p. 39-49.
11. Chaudhury, M.K. and G.M. Whitesides, Langmuir, 1991. **7**.
12. Ferguson, G.S., et al., Macromolecules, 1993. **26**.
13. Lee, J., M.J. Kim, and H.H. Lee, *Surface Modification of Poly(dimethylsiloxane) for Retarding Swelling in Organic Solvents*. Langmuir, 2006. **22**: p. 2090-2095.
14. Wallis, W.E. and R.B. Ingraham, *Wettable silicone rubber compositions*, D.C. Co., Editor. 1958: US.
15. Gordon, G.L., *Hydrophilic silicone rubbers*, D.C. Corp., Editor. 1966: US.
16. Chtaib, M., et al., *Polymer surface reactivity enhancement by ultraviolet ArF irradiation: An X-ray photoelectron spectroscopy study of polytetrafluoroethylene and polyethyleneterephthalate ultraviolet treated surfaces*. Vacuum Science Technology A, 1989. **7**(6).
17. Owens, D.K. and R.C. Wendt, J. Appl Polymer Sci. , 1969. **13**: p. 1742.

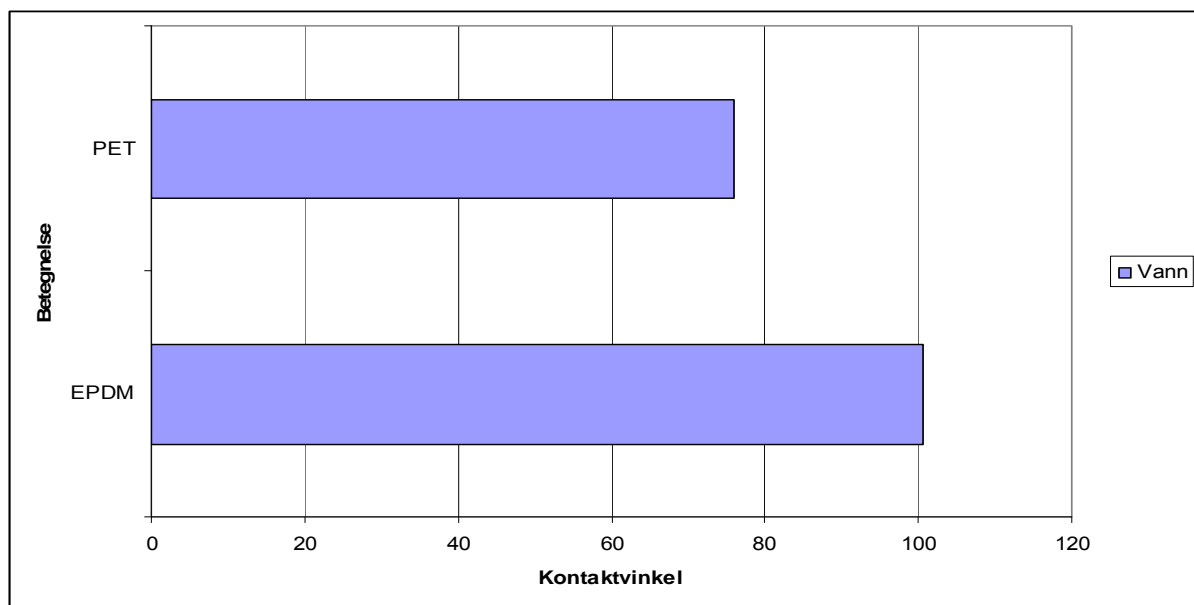
Detaljerte resultater finnes i Excel-filer. Rådata finnes også lagret som CA-filer (binære ramé-hart kontaktvinkelfiler). Mikroskopbilder som ikke er tatt med i rapporten finnes også lagret.

6 Bilag: Laserbehandling av EPDM og PET

I litteraturen er det beskrevet overflatemodifisering av Teflon og PET ved laserbehandling. For å undersøke i hvor stor grad vår (mislykkede) behandling skyldtes laseren eller polymeren selv, ble det gjort noen få forsøk med laserbehandling av EPDM og PET, for å se om dette kunne gi overflatemodifisering. Det ble benyttet samme utstyr som i hovedrapporten. Før behandlingen ble PET (tynn stekefolie) festet med dobbeltsidig tape til et underlag av silikongummi. Dette ble gjort for i det hele tatt å kunne foreta kontaktvinkelmålinger på den tynne filmen. Kontaktvinkelmålingene etter laserbehandlingen ble forsøkt gjort midt på det behandlede området.

6.1 Resultater

I figur 1 finnes resultatene etter kontaktvinkelmålinger med vann på ren, ubehandlet PET og EPDM. Vi ser at PET er atskillig mer hydrofil enn EPDM. Dette er som forventet i og med at PET er en polyester som inneholder både aromatiske ringer og estergrupper som gir en langt større polaritet enn den upolare EPDM-gummi.



Figur 1: Kontaktvinklene til de rene, ubehandlede stoffene.

Laserbehandling av EPDM medførte at kontaktvinkelen økte med noen grader, mens tilsvarende behandling av PET medførte at kontaktvinkelen maksimalt ble redusert med ca. 2°. Som oftest økte kontaktvinkelen også her med noen grader. I følge litteraturen skulle forholdet mellom oksygen og karbon ha endret seg ved laserbehandling, noe som igjen burde påvirke kontaktvinkelen[16]. Etter en laserbehandling burde det dermed oppnås en lavere kontaktvinkel enn for ubehandlet materiale. I og med at kontaktvinkelen ikke endrer seg noe særlig ved laserbehandlingen i dette eksperimentet, er dette med på å underbygge mistanken om at bølglengden til laseren som ble brukt her var for høy.

Enkelte typiske resultater fra laserbehandlingen er vist i tabell 1.

Tabell 1: Utvalgte resultater fra laserbehandlingen.

Betegnelse	Effekt [mW]	Tid [s]	Θ Ubehandlet [°]	Θ etter laserbehandling [°]
EPDM	400	10	100,6 ± 0,5	104,7 ± 0,7
EPDM	1320	30	100,6 ± 0,5	109,7 ± 0,5
PET	790	1	75,9 ± 0,3	74,0 ± 0,7
PET	70	1	75,9 ± 0,3	80,5 ± 0,1